



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO**

**TÍTULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN**

MODELO DE SIMULACIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS GAS-LÍQUIDO  
(FT) PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.

**AUTOR**

**Bravo Dávila José María**

**TRABAJO DE TITULACIÓN**

Previo a la obtención del grado académico en  
**MAGÍSTER EN PETRÓLEOS**

**TUTOR**

PhD. Villegas Salabarría José Ballardo

**Santa Elena, Ecuador**

**Año 2025**



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO  
TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN**

---

**Econ. Álvarez Acosta Roxana, PhD  
COORDINADORA DEL  
PROGRAMA**

---

**Ing. Villegas Salabarría Jose, PhD.  
TUTOR**

---

**Ing. González Maya Jaime, PhD.  
DOCENTE ESPECIALISTA 1**

---

**Ing. Salas Barzola Xavier, PhD  
DOCENTE ESPECIALISTA 2**

---

**Ab. María Rivera González, Mgtr.  
SECRETARIA GENERAL  
UPSE**



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que luego de haber dirigido científica y técnicamente el desarrollo y estructura final del trabajo, este cumple y se ajusta a los estándares académicos, razón por el cual apruebo en todas sus partes el presente trabajo de titulación que fue realizado en su totalidad por JOSÉ MARÍA BRAVO DÁVILA, como requerimiento para la obtención del título de Magíster en PETRÓLEOS.

**TUTOR**

---

Ing. VILLEGAS SALABARRIA, JOSE  
BALLARDO, PhD.

**06 días del mes de septiembre del año 2025**



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO  
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD**

**Yo, José María Bravo Dávila**

**DECLARO QUE:**

El trabajo de Titulación, (Modelo de Simulación del Proceso de Síntesis Gas-Líquido (Ft) para la Producción de Hidrocarburos Líquidos) previo a la obtención del título en Magister en Petróleos, ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

Santa Elena, a los 06 días del mes de septiembre del año 2025

**EL AUTOR**

---

**José María Bravo Dávila**



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO  
CERTIFICACIÓN DE ANTIPLAGIO**

Certifico que después de revisar el documento final del trabajo de titulación denominado (MODELO DE SIMULACIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS GAS-LÍQUIDO (FT) PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS), presentado por el estudiante, José María Bravo Dávila fue enviado al Sistema Antiplagio COMPILATIO, presentando un porcentaje de similitud correspondiente al 7%, por lo que se aprueba el trabajo para que continúe con el proceso de titulación.



**TUTOR**

---

Ing. VILLEGAS SALABARRIA, JOSE  
BALLARDO, PhD.

V



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA  
DE SANTA ELENA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
INSTITUTO DE POSTGRADO**

**AUTORIZACIÓN**

**Yo, José María Bravo Dávila**

Autorizo a la Universidad Estatal Península de Santa Elena, para que haga de este trabajo de titulación o parte de él, un documento disponible para su lectura consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los derechos en línea patrimoniales de informe de investigación con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este artículo académico dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción no suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor

Santa Elena, a los 06 días del mes de septiembre del año 2025

**EL AUTOR**

---

**José María Bravo Dávila**

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por ser mi soporte en este proceso de aprendizaje. A la Universidad Estatal Península de Santa Elena, por permitirme ser parte de su alma mater y sus prestigiosos docentes, quienes aportaron el conocimiento necesario para avanzar en este camino.

Agradezco a mi familia por su apoyo en este proceso de aprendizaje, en especial a mi madre, Mirella Dávila, por ayudarme y apoyarme en todo momento.

Extiendo un saludo de gratitud a mi amiga Yuli Salazar por su amistad y apoyo desde el inicio de este camino, y en especial a mi novia Marla Sánchez, por confiar en mí, ser un apoyo incondicional en todos los aspectos de mi vida y motivarme en cada etapa.

*José María, Bravo Dávila*

## **DEDICATORIA**

Este trabajo de investigación está dedicado a la memoria del Dr. Laudino Bravo Ruíz, por ser un padre destacado en su enfoque educativo, su perseverancia y su arraigado conjunto de principios y valores.

A todas aquellas personas que me acompañaron en largas horas de estudio, sacrificio y esfuerzo en busca del conocimiento y la excelencia académica. Y en especial a mí, por tener el valor de perseguir este nuevo nivel educativo y superar con ayuda de Dios y familiares cada obstáculo.

*José María, Bravo Dávila*

# ÍNDICE GENERAL

|  |      |
|--|------|
| TÍTULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN .....   | I    |
| TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN .....   | II   |
| CERTIFICACIÓN.....   | III  |
| DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD .....   | IV   |
| DECLARO QUE: .....   | IV   |
| CERTIFICACIÓN DE ANTIPLAGIO .....  | V    |
| AUTORIZACIÓN .....   | VI   |
| AGRADECIMIENTO .....   | VII  |
| DEDICATORIA.....   | VIII |
| ÍNDICE GENERAL .....   | IX   |
| ÍNDICE DE TABLAS .....   | XII  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | XIII |
| ÍNDICE DE ANEXOS.....  | XIV  |
| RESUMEN .....  | XV   |
| ABSTRACT.....  | XVI  |
| INTRODUCCIÓN .....   | 2    |
| CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....   | 5    |
| 1.1.    Introducción al proceso de síntesis Gas-Líquido (GTL).....                   | 5    |
| 1.1.1.    Conceptos básicos y fundamentos del proceso GTL.....                       | 5    |
| 1.1.2.    Ventajas e Importancia de los combustibles sintéticos en la industria..... | 6    |
| 1.1.3.    Desafíos del proceso GTL.....  | 7    |
| 1.2.    El proceso Fischer-Tropsch (FT) .....  | 8    |
| 1.2.1.    Historia y evolución del proceso FT .....                                  | 8    |
| 1.2.2.    Principios químicos de la reacción FT .....                                | 10   |
| 1.2.3.    Catalizadores utilizados en el proceso FT .....                            | 10   |

|                                     |   |           |
|-------------------------------------|---|-----------|
| 1.2.4.                              | Productos típicos de la reacción FT .....   | 11        |
| 1.3.                                | Variables operativas y parámetros críticos del proceso FT.....  | 12        |
| 1.3.1.                              | Efecto de la temperatura y presión en la eficiencia.....  | 12        |
| 1.3.2.                              | Relación <b>H<sub>2</sub>/CO</b> en el syngas y su impacto en la producción .....                         | 13        |
| 1.3.3.                              | Influencia del tipo de catalizador y condiciones del reactor .....  | 13        |
| 1.3.4.                              | Tiempo de residencia y selectividad a hidrocarburos líquidos.....   | 14        |
| 1.4.                                | Tecnologías de síntesis Gas to Liquid (GTL) en la industria.....  | 15        |
| 1.4.1.                              | Principales tecnologías comerciales.....  | 15        |
| 1.4.2.                              | Configuraciones típicas de planta GTL.....  | 16        |
| 1.5.                                | Simulación de procesos GTL en Aspen Plus .....  | 18        |
| 1.5.1.                              | Modelado de reacciones químicas en simulaciones de procesos .....   | 18        |
| 1.5.2.                              | Construcción del reactor FT en Aspen Plus .....   | 19        |
| 1.5.3.                              | Modelado de unidades de separación de combustibles líquidos .....   | 19        |
| 1.6.                                | Antecedentes: modelado y validación del proceso FT .....  | 20        |
| 1.7.                                | Limitaciones del proceso.....   | 21        |
| 1.8.                                | Características de la Refinería de Esmeraldas.....  | 22        |
| 1.8.1.                              | Composición típica del gas natural de la Refinería de Esmeraldas.....                                     | 22        |
| 1.8.2.                              | Potencial de aprovechamiento del gas para procesos GTL.....   | 23        |
| <b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....</b> |   | <b>24</b> |
| 2.1.                                | Enfoque y diseño de la investigación.....   | 24        |
| 2.2.                                | Variables de estudio .....  | 24        |
| 2.3.                                | Simulación base .....   | 25        |
| 2.4.                                | Modelado de generación de gas de síntesis (syngas) .....  | 27        |
| 2.4.1.                              | Prereformador .....   | 27        |
| 2.4.2.                              | Reactor autotérmico (ATR).....  | 28        |
| 2.5.                                | Modelado de reacción Fischer Tropsch (FT).....  | 28        |
| 2.6.                                | Modelado de unidades de separación.....   | 29        |
| 2.7.                                | Validación e implementación del modelo.....   | 29        |
| 2.7.1.                              | Simulación con datos de TEA 2001 .....  | 29        |
| 2.7.2.                              | Ajustes de la simulación para composición de GN de TEA 2001 .....   | 30        |
| 2.8.                                | Evaluación del proceso en términos de rendimiento, viabilidad económica, ambiental y sostenibilidad. .... | 31        |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.9. Enfoques del diseño metodológico para mejorar la implementación.....   | 31        |
| 2.9.1. Producción de syngas con relación H <sub>2</sub> /CO inadecuada..... | 32        |
| 2.9.2. Selectividad inadecuada hacia fracciones medias (C9-C16).....        | 32        |
| 2.9.3. Integración técnica y económica.....                                 | 32        |
| <b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>                             | <b>33</b> |
| 3.1. Modelación y validación de parámetros.....                             | 33        |
| 3.1.1. Conversión de GN en Syngas.....                                      | 33        |
| 3.1.2. Comparación de resultados .....                                      | 34        |
| 3.1.3. Conversión de Syngas en el reactor Fischer Tropsch (FT) .....        | 35        |
| 3.2. Implementación del modelo: TEA 2001. Refinería de Esmeraldas .....     | 39        |
| 3.2.1. Composición de syngas obtenido. TEA 2001 .....                       | 39        |
| 3.2.2. Composición a la salida del reactor FT. TEA 2001 .....               | 40        |
| 3.3. Impacto de las variables Operativas.....                               | 44        |
| 3.4. Estimación de la inversión estructural .....                           | 44        |
| 3.5. Evaluación de sostenibilidad.....                                      | 46        |
| 3.5.1. Criterios de evaluación de sostenibilidad.....                       | 47        |
| 3.5.2. Contribución a Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....         | 47        |
| 3.6. Limitaciones y contribuciones generales .....                          | 48        |
| <b>CONCLUSIONES .....</b>   | <b>50</b> |
| <b>RECOMENDACIONES .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>REFERENCIAS.....</b>   | <b>53</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>  | <b>9</b>  |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Aplicación de diferentes catalizadores utilizados en el proceso FT con sus valores de $\alpha$ ..... | 11 |
| Tabla 2. Variables de estudio.....  | 24 |
| Tabla 3. Composición de GN utilizado inicialmente.....  | 27 |
| Tabla 4. Reacciones y datos cinéticos del ATR.....  | 28 |
| Tabla 5. Características del GN de TEA 2001.....  | 29 |
| Tabla 6. Composición a la salida del prereformador y ATR.....   | 33 |
| Tabla 7. Comparación de resultados a la salida del Prereformador.....   | 34 |
| Tabla 8. Composición de la corriente de salida del reactor FT.....  | 35 |
| Tabla 9. Composición agrupada de productos FT.....  | 37 |
| Tabla 10. Resultados a la salida del ATR con datos de TEA 2001.....   | 39 |
| Tabla 11. Resultados a la salida del reactor FT con datos de TEA 2001.....                                    | 40 |
| Tabla 12. Composición agrupada de productos FT con datos de TEA 2001.....                                     | 42 |
| Tabla 13. Inversión estructural estimada.....   | 45 |
| Tabla 14. Contribuciones generales frente a limitaciones reportadas.....                                      | 48 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de flujo general del proceso GTL .....                  | 6  |
| Figura 2. Diagrama de bloques del proceso GTL .....                        | 17 |
| Figura 3. TEAs 2001, 2002 y 2003 de la Refinería de Esmeraldas .....       | 23 |
| Figura 4. Configuración del paquete termodinámico para la simulación ..... | 25 |
| Figura 5. Componentes que participan en la simulación del proceso.....     | 26 |
| Figura 6. Configuración de la simulación validada del proceso GTL .....    | 38 |
| Figura 7. Configuración de la simulación adaptada para la TEA 2001 .....   | 43 |

## ÍNDICE DE ANEXOS

|   |    |
|---|----|
| Anexo 1: Ingreso de reacciones y especificaciones del RE (Reactor de Equilibrio)..... | 9  |
| Anexo 2: Ingreso de reacciones y especificaciones del ATR (Reactor Autotérmico)....   | 10 |
| Anexo 3. Cinética de reacción 1. ATR .....  | 10 |
| Anexo 4: Cinética de reacción 2. ATR .....  | 11 |
| Anexo 5: Cinética de reacción 3. ATR .....  | 11 |
| Anexo 6: Corrientes de ATR para validación.....                                       | 12 |
| Anexo 7: Especificaciones de la columna Flash2.....                                   | 12 |
| Anexo 8: Cinética de reacción. Reactor FT tipo PFR.....                               | 13 |
| Anexo 9: Especificaciones columna Flash3 .....  | 13 |

## RESUMEN

El proceso Gas-to-Liquid (GTL) es una alternativa energética para producir combustibles líquidos más limpios, y aprovechar recursos de gas natural (GN). La falta de aprovechamiento de GN contribuye al estancamiento económico del país, menor desempeño del sector petrolero e impactos ambientales. Esta investigación tiene como objetivo modelar el proceso GTL, con parámetros críticos y variables operativas bibliográficas mediante una simulación con Aspen Plus, para mejorar la producción de hidrocarburos líquidos como alternativa energética. Se realizó una revisión de la literatura para identificar variables, parámetros y datos cinéticos validados, posteriormente se modelaron las 3 etapas del proceso: i) Generación de syngas con un ATR ii) Reacción Fischer Tropsch (FT), con un PFR (RPlug), iii) separación de los productos con unidades de enfriamiento y columnas de destilación. A partir de los datos obtenidos en la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas, se llevó a cabo una evaluación integral del proceso, considerando su rendimiento, así como su factibilidad económica y ambiental. En este sentido, las variables de mayor relevancia incluyeron las temperaturas de los reactores, las presiones de operación, las composiciones químicas y la proporción  $H_2/CO$ , los análisis realizados evidenciaron una conversión de monóxido de carbono del 85 % en el proceso FT, con una relación  $H_2/CO$  de 1,45, además se determinó que la fracción molar de hidrocarburos líquidos alcanzó el 39,85 %, lo que representó un aprovechamiento energético anual de 96,384 MWh y permitió evitar la emisión de aproximadamente 5.301 toneladas de  $CO_2$ . La inversión estructural estimada fue de 1'092.265 USD con un ROI de 783% que permitiría recuperar la inversión en menos de un año bajo condiciones óptimas. El modelado del proceso GTL puede implementarse para analizar la producción de hidrocarburos líquidos y el aprovechamiento del GN para futuras aplicaciones prácticas.

**Palabras clave:** Gas natural, Fischer Tropsch, Aspen Plus, Refinería de Esmeraldas.

## ABSTRACT

The Gas-to-Liquid (GTL) process is an energy alternative for producing cleaner liquid fuels and harnessing natural gas (NG) resources. The lack of utilization of NG contributes to the country's economic stagnation, the lower performance of the oil sector, and environmental impacts. This research aims to model the GTL process, with critical parameters and operational variables from the literature using a simulation with Aspen Plus, to improve the production of liquid hydrocarbons as an energy alternative. A literature review was conducted to identify validated variables, parameters, and kinetic data, and then the three stages of the process were modeled: (i) Syngas generation with an ATR; (ii) Fischer Tropsch (FT) reaction with a PFR (RPlug); (iii) Product separation with cooling units and distillation columns. Based on the data obtained from the 2001 TEA at the Esmeraldas Refinery, a comprehensive evaluation of the process was carried out, considering its performance as well as its economic and environmental feasibility. In this sense, the most relevant variables included reactor temperatures, operating pressures, chemical compositions, and the H<sub>2</sub>/CO ratio. The analyses performed showed an 85% carbon monoxide conversion in the FT process, with an H<sub>2</sub>/CO ratio of 1.45. It was also determined that the molar fraction of liquid hydrocarbons reached 39.85%, which represented an annual energy utilization of 96,384 MWh and prevented the emission of approximately 5,301 tons of CO<sub>2</sub>. The estimated structural investment was USD 1,092,265 with an ROI of 783%, which would allow the investment to be recovered in less than a year under optimal conditions. GTL process modeling can be implemented to analyze liquid hydrocarbon production and the utilization of NG for future practical applications.

**Keywords:** Natural gas, Fischer Tropsch, Aspen Plus, Esmeraldas Refinery.

# INTRODUCCIÓN

La demanda de combustibles ha impulsado el desarrollo y revisión de tecnologías para convertir gas natural (GN) en combustibles de alto valor comercial. El GN es el gas asociado en yacimientos de hidrocarburos. Aunque el petróleo sigue siendo la principal fuente para obtener combustibles y productos químicos, su carácter limitado y el incremento de su costo en los últimos años han generado la necesidad de diferentes países a transitar hacia modelos energéticos más diversos, eficientes y sostenibles. (Platero et al., 2023).

El sector petrolero en el Ecuador ha enfrentado desafíos en cuanto a su desempeño actual, con volatilidad de precios que se puede atribuir a limitaciones infraestructurales y falta de aprovechamiento de recursos. Estos problemas han provocado un estancamiento económico en el país (Tenecota et al., 2024). A largo plazo se generan también impactos ambientales con la quema de GN en las TEAs de refinerías o campos productores de petróleo (Feichtner, 2020), por lo que es importante el estudio y análisis de implementación de nuevas tecnologías para aprovechar el GN.

La refinería de Esmeraldas- Ecuador es un ejemplo de quema de gases residuales o GN. Esta refinería cuenta con 3 TEAs (antorchas) que queman GN, aquí se han desarrollado investigaciones a fin de desarrollar configuraciones de proceso optimizadas para la recuperación y utilización de estos gases mediante el empleo e integración de diversas tecnologías, ya sea para producir de GLP o ácido sulfúrico en el caso de gases ácidos. (EP PETROECUADOR, 2017)

En este sentido, la producción de combustibles líquidos (diesel, crudo sintético, nafta, metanol, gasolinas, amonio, entre otros) a partir de gas de síntesis (gas obtenido del reformado del GN) se presenta como una vía prometedora. De acuerdo con la literatura, el proceso Gas-to-Liquid (GTL) que incluye la síntesis Fischer Tropsch (FT) es una alternativa para producir combustibles líquidos más limpios (cantidades muy bajas de azufre y aromáticos) y aprovechar recursos de GN desperdiciados, por lo que crece el interés en esta metodología para posibles implementaciones (Teimouri et al., 2022).

Se plantea y se busca dar respuesta a la siguiente pregunta de investigación: ¿Cómo influye la simulación del proceso GTL con Aspen Plus, utilizando parámetros operativos

bibliográficos críticos, en la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis? El éxito del proceso y más específicamente de la síntesis FT depende de muchos factores y optimizaciones que pueden resultar en costos elevados de experimentación, por lo que se han realizado estudios recientes a fin de modelar, evaluar y optimizar el proceso mediante Aspen Plus; en estas simulaciones se ha mostrado la transformación del gas natural en hidrocarburos líquidos que pueden procesarse posteriormente, obteniendo resultados favorables con diferentes parámetros de funcionamiento (Rahman et al., 2021). También han demostrado que con esta modelación se puede calcular correctamente las propiedades del gas y de los hidrocarburos de acuerdo con la composición de los compuestos utilizados en la simulación. Los procesos han sido optimizados en función de la temperatura de funcionamiento la relación H<sub>2</sub>/CO con el gas de síntesis, la relación hidrocarburo-vapor, entre otros aspectos importantes, con parámetros de reacción establecidos a partir de datos bibliográficos experimentales (Septiani & Rachman, 2023; Zang et al., 2022).

Por lo mencionado con anterioridad y el respaldo de las bases científicas, se plantea que el modelo de simulación del proceso de síntesis GTL puede implementarse para analizar el proceso de producción de hidrocarburos líquidos. Esta investigación se realiza con el fin de modelar el proceso GTL con parámetros críticos y variables operativas bibliográficas mediante simulación con Aspen Plus, para mejorar la producción de hidrocarburos líquidos.

### **Objetivo General**

Modelar el proceso de síntesis Gas to Líquido (GTL) con Aspen Plus para mejorar la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis.

### **Objetivos Específicos**

- Identificar las variables operativas y parámetros críticos esenciales de estudios previos que afectan la eficiencia del proceso y el rendimiento de hidrocarburos líquidos sintéticos.
- Modelar el proceso desde la alimentación de gas natural hasta las separaciones de los hidrocarburos líquido.

- Analizar el impacto de las condiciones operativas en la eficiencia del proceso de Fischer Tropsch mediante el modelado computacional implementado.
- Evaluar el proceso en términos de rendimiento, viabilidad económica, ambiental y sostenibilidad con configuraciones actualmente utilizadas.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

## 1.1. Introducción al proceso de síntesis Gas-Líquido (GTL)

### 1.1.1. Conceptos básicos y fundamentos del proceso GTL

El gas natural (GN), compuesto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ), es una de las principales materias primas para la obtención de gas de síntesis (syngas), que es una mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  obtenida mediante procesos de reformado con vapor, oxidación parcial o reformado autotérmico. El syngas es el insumo esencial para procesos de conversión como Fischer-Tropsch (Dieterich et al., 2020).

El proceso GTL se compone de tres etapas principales, que requieren una infraestructura de soporte significativa y un suministro seguro de gas de alimentación (normalmente se utiliza GN) para funcionar eficazmente. (Gabriel et al., 2014). La primera etapa corresponde a la generación de syngas, que abarca su limpieza y acondicionamiento, en esta etapa, el carbono y el hidrógeno se separan inicialmente de la molécula de metano y se reconfiguran mediante reformado con vapor u oxidación parcial. La segunda es la conversión del syngas mediante el proceso Fischer-Tropsch (FT), creando una amplia gama de productos de hidrocarburos parafínicos (crudo sintético), en particular aquellos con moléculas de cadena larga (por ejemplo, aquellos con hasta 100 átomos de carbono en la molécula) además de olefinas y compuestos oxigenados, con muy bajo contenido de azufre y aromáticos. (De Deugd, 2014) Finalmente la última etapa corresponde a la mejora o refinamiento del crudo sintético obtenido (syncrude), el crudo sintético se refina mediante procesos convencionales de craqueo para producir diésel, nafta y aceites lubricantes para los mercados comerciales. En la mayoría de los casos, los destilados medios como el diésel y el combustible para aviación constituyen los productos a granel de mayor valor comercial, mientras que los lubricantes, aunque se producen en menores volúmenes, generan altos márgenes en mercados más especializados. (Rashid & Lis, 2019; Wood et al., 2012)

La Figura 1 presenta una versión simplificada de este complejo proceso de transformación química.

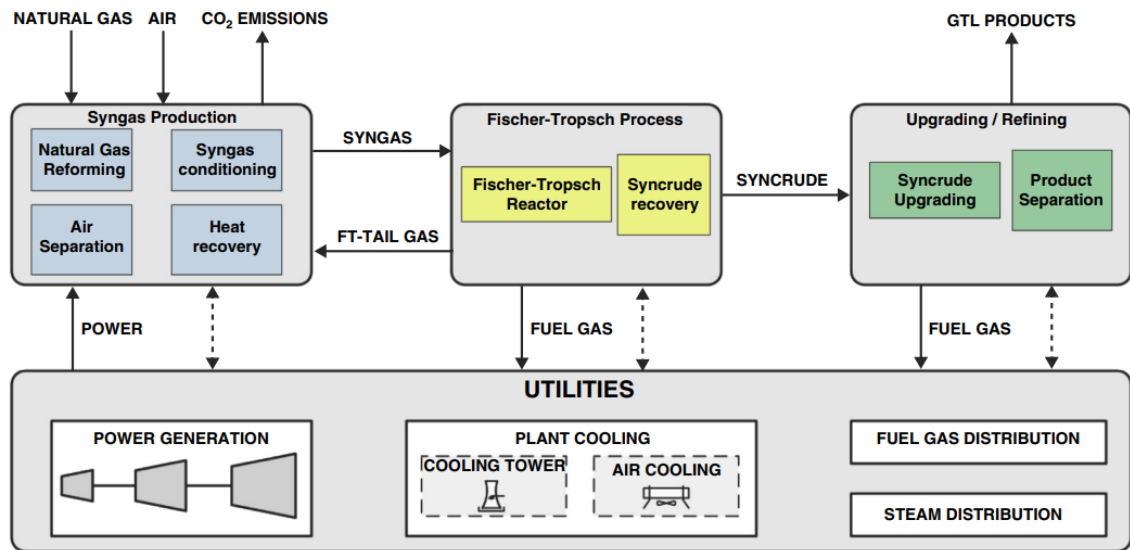


Figura 1. Diagrama de flujo general del proceso GTL (Gabriel et al., 2014)

### 1.1.2. Ventajas e Importancia de los combustibles sintéticos en la industria.

Los combustibles producidos a través de la tecnología Gas to Liquids (GTL) destacan por su menor impacto ambiental en comparación con los combustibles fósiles convencionales. Su combustión genera niveles significativamente reducidos de óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre, hidrocarburos no quemados y material particulado lo que contribuye a minimizar la formación de hollín y el desgaste prematuro de los motores. Una de sus propiedades más relevantes es la ausencia de compuestos aromáticos, lo que evita la degradación de componentes de caucho y mejora la compatibilidad con los sistemas mecánicos existentes y a diferencia del diésel derivado del petróleo, el diésel obtenido del proceso GTL no requiere la adición de biocombustibles para cumplir con estándares ambientales, lo cual representa una ventaja operativa, mientras que los biocombustibles pueden favorecer el crecimiento de microorganismos como bacterias y algas, incrementando el riesgo de corrosión en tanques y sistemas de almacenamiento los combustibles sintéticos evitan completamente esta problemática lo que elimina la necesidad de aditivos biocidas. (Ribun et al., 2023)

Además, el diésel sintético mediante el proceso GTL presenta un índice de cetano elevado (entre 75 y 80), lo que favorece una ignición más eficiente a bajas temperaturas, esto

reduce el nivel de ruido y mejora el rendimiento general del motor. Su uso no implica modificaciones estructurales en los motores diésel existentes, ni requiere inversiones adicionales en infraestructura o logística, lo que facilita su adopción a gran escala. Por estas razones, los combustibles sintéticos son altamente adecuados para aplicaciones en el transporte urbano y público, ferrocarriles, navegación interior y marítima, maquinaria pesada y sistemas de generación de energía. (Du et al., 2014)

La implementación de tecnologías GTL permite monetizar reservas de gas natural en ubicaciones remotas o sin infraestructura adecuada para su transporte, convirtiéndolas en productos líquidos fácilmente comercializables. Esto no solo diversifica las fuentes de energía, sino que también contribuye a la seguridad energética y al desarrollo económico de regiones con recursos de gas natural no explotados. (Ismael et al., 2024)

### **1.1.3. Desafíos del proceso GTL**

El desempeño del proceso GTL está influenciado por factores como la composición de las corrientes, el tipo de catalizador utilizado en el proceso de Fischer Tropsch (FT), las condiciones operativas, el diseño del reactor y la fuente de materia prima. (Rashid & Lis, 2019). Esto hace necesario investigar alternativas con simulaciones, que permitan mejorar las condiciones del proceso.

El proceso es altamente exotérmico, por lo que requiere un control preciso de la temperatura para evitar problemas operativos. Un aumento en la temperatura puede incrementar la tasa de producción de metano, lo que puede resultar favorable, pero al mismo tiempo eleva el riesgo de deposición de carbono, desactivación del catalizador y disminución de la probabilidad de crecimiento de cadenas hidrocarbonadas, aspectos que son indeseables. Sin embargo, temperaturas más altas también aceleran las reacciones y mejoran la calidad del vapor producido en el reactor FT, lo que es beneficioso (Otaraku, 2016). Esto demuestra que la implementación de la tecnología implica equilibrar una serie de compromisos para lograr las condiciones óptimas.

El proceso GTL representa una tecnología prometedora para la producción de combustibles líquidos más limpios y eficientes, ofreciendo ventajas significativas sobre las fuentes convencionales, su implementación a gran escala requiere superar desafíos

económicos, tecnológicos y ambientales requiere optimizar múltiples variables operativas para garantizar su eficiencia y viabilidad económica, la interacción entre factores como la relación  $H_2/CO$  en el gas de síntesis, la selectividad del catalizador hacia productos específicos y las condiciones térmicas del reactor son esenciales para maximizar la producción de hidrocarburos líquidos y minimizar la formación de subproductos no deseados, una simulación computacional resulta importante para estudiar y mejorar el proceso. (Braide et al., 2024; Ushakov et al., 2013) Es posible modelar y analizar el comportamiento de las diferentes etapas del proceso, identificar variables críticas y predecir los efectos de cambios en las condiciones operativas, esto permitirá no solo reducir costos experimentales sino también explorar configuraciones avanzadas de reactores, diseños de catalizadores y estrategias de control de temperatura.

## **1.2. El proceso Fischer-Tropsch (FT)**

El proceso Fischer-Tropsch (FT) es el corazón de todo el proceso que denominamos GTL, es aquí donde el gas de síntesis se convierte en una variedad de productos hidrocarburos (Fazeli et al., 2018).

### **1.2.1. Historia y evolución del proceso FT**

La síntesis Fischer-Tropsch (FT), desarrollada en la década de 1920 por los investigadores Franz Fischer y Hans Tropsch en el Instituto Kaiser Wilhelm, constituye una de las etapas fundamentales dentro del proceso Gas-to-Liquids (GTL). (Alsudani et al., 2023a) Su objetivo era convertir el syngas en hidrocarburos líquidos, como alternativa a los combustibles derivados del petróleo.

La tecnología Fischer-Tropsch se ha aplicado industrialmente desde 1938 en Alemania, donde se construyeron nueve plantas que produjeron un total combinado de 660.000 toneladas anuales de hidrocarburos sintéticos. Durante la Segunda Guerra Mundial, Alemania, con escasez de petróleo pero abundancia de carbón, utilizó este proceso para producir combustibles sintéticos a partir de carbón gasificado, llegando a satisfacer una parte significativa de sus necesidades energéticas. (Chadeesingh, 2011)

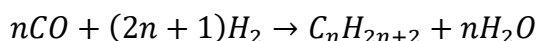
Entre estos años (1925 y 1945) se investigaron diversas tecnologías de reactores para la reacción de FTS, y las más interesantes se construyeron a escala de laboratorio o piloto. (Boyer et al., 2016)

Tras la guerra, el interés en el proceso FT disminuyó debido a la disponibilidad de petróleo barato. Sin embargo, en 1952 comenzó la construcción de la primera planta FT a base de carbón en Sasolburg, Sudáfrica (empresa Sasol), que se convirtió en líder mundial en la aplicación del proceso FT. Las especificaciones del combustible durante esos años no eran muy exigentes y el destilado producido requería poca refinación (Leckel, 2015). Durante la década de 1990, Shell puso en operación en Bintulu, Malasia, una planta de Gas-to-Liquids (GTL) que empleaba gas natural como insumo principal, lo que representó un hito relevante en la evolución y aplicación de esta tecnología (Xu et al., 2013). Posteriormente, el diseño de la planta desarrollada por Sasol experimentó diversas modificaciones a lo largo del tiempo y la más reciente se llevó a cabo en 2004, cuando el sistema de gasificación de carbón fue sustituido por un proceso de reforma de gas natural, convirtiendo así las instalaciones en una planta dedicada esencialmente a la conversión de gas en combustibles líquidos (Leckel, 2015).

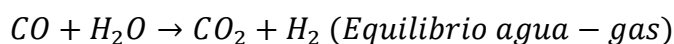
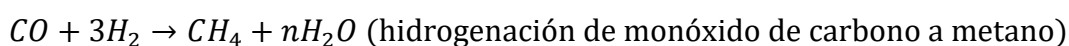
El creciente interés por el proceso Fischer Tropsch en la actualidad responde a la necesidad de diversificar las fuentes de combustible, disminuir las emisiones contaminantes y aprovechar el gas natural asociado que, de no ser utilizado, terminaría siendo quemado o venteado en los campos petroleros, y en este contexto empresas como Shell y Chevron han desarrollado plantas GTL a escala comercial, como la de Shell en Bintulu (Malasia) y la Pearl GTL en Qatar, empleando gas natural como materia prima para obtener diésel de bajo contenido de azufre, queroseno y otros productos derivados. Actualmente, el proceso FT es considerado una tecnología clave dentro de la transición energética, al ofrecer una vía para producir combustibles sintéticos de alta calidad. Existen investigaciones recientes que se enfocan en optimizar catalizadores, reducir costos operativos, e integrar fuentes de energía renovables para generar un gas de síntesis más sostenible, abriendo la posibilidad de usar biomasa o CO<sub>2</sub> capturado como materia prima. (Gholami et al., 2021; Jia et al., 2024)

### 1.2.2. Principios químicos de la reacción FT

La síntesis FT es una reacción catalítica que convierte monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos de cadena larga. La reacción general para la formación de alcanos y alquenos es la siguiente:



El número de ecuaciones que incluyen los productos formados en los catalizadores bajo las condiciones de síntesis es notablemente mayor. En particular, las siguientes ecuaciones también pueden relacionarse. (Krylova, 2014)



Este proceso es altamente exotérmico y se caracteriza por una serie de reacciones complejas que incluyen la adsorción de CO y H<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, la disociación de CO, la formación de enlaces C–C y la desorción de productos. Esta reacción requiere de un catalizador principalmente a base de hierro o cobalto y se puede dividir en dos procesos: baja temperatura (LTFT) entre 200-240°C si se requiere obtener hidrocarburos pesados como diésel o cera, y alta temperatura (HTFT) entre 300-350 °C para hidrocarburos de cadenas más cortas como nafta y gasolina. (Rashid & Lis, 2019) (Zarandi et al., 2020a)

### 1.2.3. Catalizadores utilizados en el proceso FT

Se han desarrollado diversas maneras de optimizar el FTS y aumentar su eficiencia, entre ellas, los estudios que se enfocan principalmente en el uso de catalizadores.

Entre todos los metales, el hierro, el cobalto y el níquel muestran una actividad adecuada en la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos y compuestos oxigenados, atribuida a su mayor actividad de hidrogenación. Los metales de transición de primera fila como

Fe, Co y Ni, pueden actuar como fuente o sumidero de electrones, así como intercambiarlos con otras especies, existir en múltiples estados de oxidación y experimentar reacciones redox. Por lo tanto, los compuestos de estos metales de transición se utilizan como catalizadores en la reacción FT. (Adnan et al., 2021; Amin, Shah, et al., 2024; Liu et al., 2022)

Dado que el proceso FT es un proceso de construcción de cadena, la probabilidad de crecimiento de la cadena ( $\alpha$ ) es un parámetro crucial analizado en dichas investigaciones (Alsudani et al., 2023a; J. Otaraku, 2015; Rashid & Lis, 2019).

La Tabla 1 resume los principales catalizadores utilizados en la síntesis FT y su correspondiente valor de  $\alpha$ .

*Tabla 1. Aplicación de diferentes catalizadores utilizados en el proceso FT con sus valores de  $\alpha$ .*

| <b>Catalizador</b> | <b><math>\alpha</math></b> | <b>Producto principal</b> |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| Nickel             | Baja                       | Metano                    |
| Hierro             | 0.65 - 0.70                | Gasolina                  |
| Cobalto            | 0.75 - 0.80                | Ceras                     |

Los catalizadores más comúnmente utilizados en la síntesis FT son a base de hierro y cobalto. Sin embargo, la elección va a depender de la materia prima y las condiciones operativas. Los catalizadores de hierro son adecuados para gas de síntesis con bajo contenido de hidrógeno, como el derivado del carbón, y promueven la reacción de desplazamiento gas-agua. Los catalizadores de cobalto son más eficientes para gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno, como el derivado del gas natural, y ofrecen una mayor selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga. (Ma et al., 2020)

#### **1.2.4. Productos típicos de la reacción FT**

La reacción Fischer-Tropsch (FT) produce una amplia gama de hidrocarburos, los cuales se distribuyen generalmente de acuerdo a la ley de Anderson–Schulz–Flory (ASF), la cual

predice que los productos consisten en una mezcla de hidrocarburos lineales saturados (n-parafinas) y, en menor medida, olefinas, alcoholes y compuestos oxigenados. La distribución de estos productos varía en función del catalizador, las condiciones de operación y la estructura del reactor. (Krylova, 2014; Nabaho et al., 2016)

El producto de un mayor interés corresponde al diésel sintético, debido a sus propiedades fisicoquímicas como un alto número de cetano, bajo contenido de azufre y una buena estabilidad a la oxidación. Este producto suele encontrarse predominantemente en el rango de C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub> dentro de la distribución ASF. La obtención de este producto se incrementa cuando se utilizan catalizadores a base de hierro (Fe) o cobalto (Co) operando en condiciones de temperatura moderada (200–250 °C) y presión elevada (20–40 bar). (Claeys et al., 2014; van Steen & Claeys, 2008)

Van Steen y Claeys (2014) afirman que la selectividad hacia productos de mayor peso molecular como el diésel, puede optimizarse mediante el ajuste adecuado de parámetros como la relación H<sub>2</sub>/CO, y el uso de los catalizadores específicos. Además, se destaca que el uso de catalizadores con altos niveles de dispersión metálica sobre soportes porosos favorece la cadena de crecimiento ( $\alpha > 0.9$ ), lo que promueve la formación de fracciones como el diésel. Este producto resulta ser una alternativa viable y amigable con el ambiente, y el más prometedor en cuanto al aprovechamiento del gas natural o gas asociado que en la actualidad aún se quema en antorchas.

### **1.3. Variables operativas y parámetros críticos del proceso FT**

#### **1.3.1. Efecto de la temperatura y presión en la eficiencia**

La temperatura y la presión son variables fundamentales que afectan directamente a la eficiencia y la selectividad del proceso FT y en términos de conversión de CO, temperaturas de aproximadamente 420°C son óptimas para la reacción ya que aumentan la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) mientras que temperaturas más elevadas pueden incrementar la producción de metano y olefinas lo que reduce la selectividad hacia hidrocarburos líquidos deseados (Akbarzadeh et al., 2020).

En cuanto a la presión, Akbarzadeh et al. (2020) observaron que presiones más altas (aproximadamente 20 bar) aumentan en un 30 o 40 % la conversión de CO y la selectividad hacia productos pesados, también pueden intensificar la formación de agua lo que puede afectar negativamente la estabilidad del catalizador.

### **1.3.2. Relación $H_2/CO$ en el syngas y su impacto en la producción**

La relación molar  $H_2/CO$  en el gas de síntesis o syngas es un parámetro importante que determina la distribución de productos en la síntesis FT. Las relaciones  $H_2/CO$  bajas ( $<1$ ) favorecen la formación de hidrocarburos pesados, aunque pueden limitar la tasa de conversión; mientras que las relaciones elevadas ( $>2$ ) incrementan la producción de parafinas ligeras y metano debido al exceso de hidrógeno disponible para reacciones secundarias. La relación  $H_2/CO$  también influye en el equilibrio de la reacción de desplazamiento gas-agua (WGSR), especialmente en sistemas catalíticos basados en hierro, donde las relaciones bajas favorecen esta reacción, y genera  $H_2$  in situ. (Chen et al., 2022)

### **1.3.3. Influencia del tipo de catalizador y condiciones del reactor**

El cobalto (Co) es uno de los metales de transición más estudiados y utilizados en aplicaciones catalíticas. La principal ventaja de los catalizadores basados en Co con soporte de óxido es la alta actividad de acoplamiento C – C en el proceso FT, lo que los convierte en buenos candidatos para la conversión directa de CO a hidrocarburos (Scarfiello et al., 2023). El Co funciona mejor con materias primas con una relación  $H_2/CO = 2$ , como el gas natural y son altamente selectivos hacia parafinas de cadena larga, especialmente en sistemas GTL. (Amin, Usman, et al., 2024)

La principal desventaja de los catalizadores basados en Co es la débil adsorción de  $CO_2$  y las restricciones termodinámicas que conducen a la producción de  $CH_4$  y menores hidrocarburos (Van Ravenhorst et al., 2021)

El Ni como catalizador base en el proceso FTS produce hidrocarburos más saturados y una menor concentración de olefinas y otros hidrocarburos de cadena larga debido a su

mayor afinidad de hidrogenación. Los principales desafíos asociados con el proceso FTS en catalizadores promovidos con Ni son la disociación de CO, la eliminación de agua y el crecimiento de la cadena, que requieren un equilibrio óptimo de la combinación de superficies metálicas catalíticas. (Wang et al., 2024)

Las aleaciones basadas en Co-Ni muestran una actividad similar a la de los sistemas de Co puro. Como el costo del Co es mayor se puede usar con algunos metales más económicos (Ni) y produce una actividad similar. Sin embargo, encontrar la combinación y composición de aleación correctas es muy difícil. Además, se debe estudiar la estabilidad a largo plazo de la aleación Co-Ni para obtener una mayor selectividad y actividad (Amin, Usman, et al., 2024)

Los catalizadores basados en hierro son económicos en comparación con otros procesos FTS y muestran una mayor flexibilidad con materias primas pobres en hidrógeno. La formación de  $Fe_2C$  y  $Fe_5C_2$  dificulta la formación de la fase  $Fe_7C_3$ , que se considera más activa en los catalizadores FT basados en hierro. (Amin, Usman, et al., 2024)

En cuanto a las condiciones del reactor, los reactores de lecho fijo presentan limitaciones en la transferencia de calor, lo que puede conducir a puntos calientes y desactivación del catalizador. Por el contrario, los reactores de lecho fluidizado y de lecho de burbujeo ofrecen una mejor gestión térmica, aunque presentan desafíos en la separación de productos y en la retención del catalizado, si bien los reactores de lecho fluidizado mantienen condiciones isotérmicas tanto a escala comercial como experimental, la posibilidad de derivación de gases podría comprometer la precisión del análisis cinético. (Eran et al., 2024)

#### **1.3.4. Tiempo de residencia y selectividad a hidrocarburos líquidos**

El tiempo de residencia del gas de síntesis en el reactor FT influye significativamente en la distribución de productos. Un mayor tiempo de contacto favorece el crecimiento de cadenas hidrocarbonadas largas, incrementando la fracción  $C_5^+$ . Sin embargo, altos tiempo de residencia pueden incrementar reacciones secundarias no deseadas, como el craqueo térmico o la formación de depósitos de carbono, lo que afecta la vida útil del catalizador. Vázquez Mesa, (2020) determinó que un tiempo de residencia bajo provoca

el craqueo en cadenas de longitud resultantes de  $C > 30$  en los reactores, y por el contrario, un tiempo de residencia elevado provoca el craqueo en cadenas de longitud resultantes de C9-15.

Diversos estudios han demostrado que los productos de mayor peso molecular presentan tiempos de residencia más prolongados en comparación con los hidrocarburos ligeros. Por ejemplo, en reactores de lecho de lodo, el tiempo de residencia promedio de los gases volátiles es de 1.87 horas, mientras que en fase líquida resulta en un tiempo de residencia promedio de 333 horas o 13.9 días. La diferencia se debe a la mayor solubilidad y menor volatilidad de los productos pesados, lo que facilita su acumulación en la fase líquida del reactor. (Masuku et al., 2012; Rao Pendyala et al., 2017)

La mayor permanencia de los hidrocarburos pesados en el reactor incrementa la probabilidad de reacciones secundarias, como la re-adsorción y la hidrogenación adicional, lo que puede conducir a una mayor selectividad hacia parafinas de cadena larga. (Gorimbo et al., 2018)

En base a lo expuesto, el control del tiempo de residencia es fundamental para incrementar la selectividad hacia hidrocarburos líquidos deseados y optimizar la conversión de  $CO$  e  $H_2$  hacia productos líquidos de alto valor, como el diésel sintético o el combustible de aviación, minimizando la producción de subproductos no deseados.

## **1.4. Tecnologías de síntesis Gas to Liquid (GTL) en la industria**

### **1.4.1. Principales tecnologías comerciales**

Las tecnologías Gas to Liquid (GTL) se han desarrollado significativamente en las últimas décadas, posicionándose como alternativas viables para la conversión de gas natural en combustibles líquidos de alta calidad. Shell, Sasol y Chevron Texaco, son las principales empresas que han desarrollado y comercializado tecnologías GTL.

En Aspen Plus es posible emplear diversos modelos de reactores predefinidos como el RPlug que se adapta a reactores de flujo pistón (PFR) y el RCSTR diseñado para reactores de tanque agitado o de mezcla continua (CSTR), de hecho en el caso del reactor Fischer–

Tropsch se utilizan tanto el modelo CSTR como el PFR dentro de la simulación para evaluar los procesos GTL con catalizadores de hierro y cobalto, y cuando se incorporan modelos cinéticos detallados se logra representar de manera más precisa el comportamiento real del reactor FT, lo que facilita un análisis más fiable de las condiciones y resultados obtenidos (Alsudani et al., 2023a; Hao et al., 2018).

Sasol es una empresa sudafricana que ha desarrollado la tecnología Slurry Phase Distillate (SPD), basada en el proceso Fischer-Tropsch, esta empresa comenzó operaciones en el 2006 con una capacidad de 34,000 bpd y utilizan catalizadores de cobalto. (Faustino, 2022)

ChevronTexaco por su parte, es una de las empresas más reconocidas que ha colaborado con Sasol en el desarrollo de tecnologías GTL, la planta de Escravos GTL en Nigeria es una de las más destacadas. Además, Chevron ha implementado su tecnología Isocracking en la etapa de hidroprocesamiento para mejorar la calidad de los productos finales. Esta tecnología les ha permitido optimizar la producción de combustibles líquidos de alta calidad a partir de gas natural. (Ramberg, 2015)

#### **1.4.2. Configuraciones típicas de planta GTL**

Las plantas de procesamiento GTL se caracterizan por tener una configuración que integra 3 etapas clave: la generación de gas de síntesis (syngas), la síntesis Fischer-Tropsch (FT) y el procesamiento o separación final de los productos. La elección de tecnologías específicas en cada etapa depende de factores como la disponibilidad de materias primas, la escala de producción y los productos deseados. (Zarandi et al., 2020b), a continuación, se describen de forma general las etapas del proceso.

1. **Generación de gas de síntesis (syngas):** La conversión de gas natural en syngas se realiza mediante procesos como el reformado con vapor, el reformado autotérmico o la oxidación parcial. Por ejemplo, Sasol ha integrado el reformado autotérmico de Haldor Topsoe en su paquete tecnológico SPD, lo que permite una producción eficiente de syngas con una relación  $H_2/CO$  adecuada para la síntesis FT. (Faustino, 2022)

2. **Síntesis Fischer-Tropsch (FT):** El syngas obtenido pasa por un proceso de conversión en hidrocarburos, esto se lleva a cabo en reactores como los de lecho fijo, lecho slurry o lecho fluidizado. Shell utiliza reactores multitubulares de lecho fijo en sus plantas, mientras que Sasol emplea reactores de lecho slurry en sus instalaciones SPD. La elección del tipo de reactor influye en la distribución de productos y en la eficiencia del proceso. (Alsudani et al., 2023b; Septiani & Rachman, 2023)
3. **Procesamiento o separación final de productos:** Los productos obtenidos de la síntesis FT, principalmente hidrocarburos de cadena larga, requieren un procesamiento adicional para cumplir con las especificaciones de combustibles comerciales. Este procesamiento incluye etapas de hidroisomerización, hidrotratamiento e hidrocracking. (Zang et al., 2022)

Las configuraciones típicas de plantas GTL integran tecnologías avanzadas en cada etapa del proceso que se adaptan a las condiciones específicas de operación y a los objetivos de producción. La colaboración entre empresas líderes en el sector ha permitido el desarrollo y la implementación exitosa de estas tecnologías a escala comercial.

En la Figura 2 se presenta un diagrama de bloques que resume las 3 etapas principales descritas previamente.

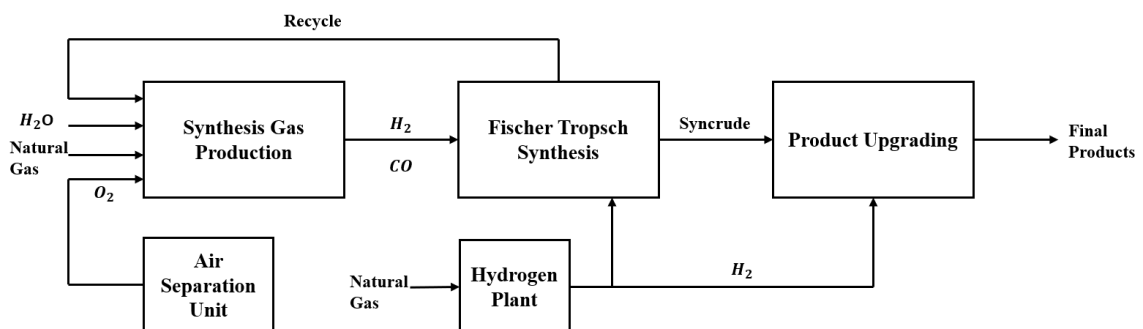


Figura 2. Diagrama de bloques del proceso GTL (Rashid & Lis, 2019)

## 1.5. Simulación de procesos GTL en Aspen Plus

### 1.5.1. Modelado de reacciones químicas en simulaciones de procesos

El modelado de reacciones químicas en simuladores de procesos como en el caso de Aspen Plus, es importante para la simulación de procesos como la producción del gas de síntesis (syngas) y posterior simulación de procesos complejos como la síntesis Fischer Tropsch (FT). En este contexto, se utilizan modelos cinéticos detallados que consideran múltiples reacciones y especies intermedias. Estos modelos permiten predecir la distribución de productos y optimizar las condiciones de operación del reactor. (Septiani & Rachman, 2023)

De acuerdo con Septiani & Rachman, (2023), todas las reacciones que ocurren en un reformador configurado como un reactor autotérmico (ATR) para la producción de gas de síntesis se modelan como reacciones cinéticas:

$$R_1 = \frac{k_1 p_{CH_4} p_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{CO_2}^C p_{O_2}^{1/2})^2}$$
$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{2.5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{k_{e^2}} \right) * \frac{1}{Qr^2}$$
$$R_3 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{k_{e^3}} \right) * \frac{1}{Qr^2}$$
$$Qr = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

En un estudio desarrollado por Patel et al. (2023), se desarrolló un modelo microcinético detallado para la síntesis FT utilizando redes neuronales informadas por la física (PINNs), lo que les permitió realizar una simulación precisa y rápida del proceso.

Se han implementado también modelos de Langmuir-Hinshelwood en Aspen Plus, estos que sirven para describir las tasas de reacción en la síntesis FT y para simular la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos, permitiendo analizar el efecto de variables como la temperatura, presión y relación H<sub>2</sub>/CO en la distribución de productos. (Sayed Ahmed, 2021).

Debido a esto se destaca lo importante que es incorporar modelos cinéticos detallados en una simulación de procesos para capturar la complejidad de las reacciones involucradas en los procesos.

### **1.5.2. Construcción del reactor FT en Aspen Plus**

La construcción de un reactor FT en Aspen Plus comienza con la selección del tipo de reactor y posterior implementación de modelos cinéticos representativos. Los reactores más comúnmente utilizados en la síntesis FT son los reactores de lecho fijo, lecho slurry y lecho fluidizado, que ya se mencionaron previamente.

En Aspen Plus, se pueden utilizar diferentes modelos de reactores que ya están establecidos, como RPlug para reactores de flujo pistón (PFR) y RCSTR para reactores de tanque agitado o mezcla continua (CSTR), los modelos CSTR y PFR para el reactor FT se utilizan en la simulación para el análisis de los procesos GTL de hierro y cobalto, la implementación de modelos cinéticos detallados permite simular con precisión el comportamiento del reactor FT (Alsudani et al., 2023a; Hao et al., 2018)

### **1.5.3. Modelado de unidades de separación de combustibles líquidos**

Las unidades de separación de hidrocarburos líquidos son necesarias para la recuperación y purificación de los productos obtenidos luego de la síntesis FT. En Aspen Plus, se pueden simular diferentes tipos de unidades de separación, como columnas de destilación, separadores de fases y unidades de extracción. La selección y configuración adecuada de estas unidades permite optimizar la recuperación de productos deseados y minimizar la formación de subproductos no deseados. (Morales & Leonard, 2022)

En Aspen Plus también se simula la parte final del proceso que corresponde a la separación de productos FT en fracciones como nafta, diesel, ceras, y también de alcoholes como el metanol, utilizando columnas de destilación con múltiples etapas y especificaciones de corte basadas en puntos de ebullición. La integración de las unidades de separación con el reactor FT y otras unidades del proceso GTL en Aspen Plus nos permite realizar análisis de sensibilidad y optimización completa del proceso, donde

podemos considerar aspectos importantes como la eficiencia energética, el factor de conversión de los reactivos y la calidad de los productos finales. (Wu et al., 2018)

#### 1.6. Antecedentes: modelado y validación del proceso FT

- **Septiani, D., & Rachman, R. M. (2023). Process Simulation Fischer Tropsch Syntehsis Gas-to- Liquid ( GtL ) from Sales Gas Using Aspen Plus.** En este estudio se llevó a cabo una simulación del proceso Fischer-Tropsch (FT) para convertir gas de venta en combustibles líquidos. Con el uso de Aspen Hysys, los investigadores modelaron tres etapas principales del proceso: la simulación de la generación de gas de síntesis en un reactor autotérmico (ATR), y la síntesis de FT simulado con reactor de flujo tapón (PFR), para posterior separación de productos principales.

La simulación se desarrolló a partir de datos cinéticos y bases termodinámicas obtenidas de referencias publicadas, evaluando distintas variables operativas entre las que se incluyeron la relación  $H_2/CO$  presente en el gas de síntesis, el nivel de conversión alcanzado en el reactor y la fracción molar correspondiente a los productos comprendidos entre  $C_6$  y  $C_{16}$ , con el objetivo de optimizar la producción de combustible para aviación, en este sentido el análisis evidenció que tanto el incremento de la relación vapor-gas como el aumento de la temperatura en el ATR provocaron un alza en la relación  $H_2/CO$ , mientras que temperaturas más elevadas en el reactor Fischer-Tropsch ocasionaron una disminución en el rendimiento de combustibles líquidos, además la comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales arrojó discrepancias inferiores al 1 %, lo que respalda la validez y precisión del modelo empleado.

- **Martínez, D. (2020). Diseño de catalizadores para la producción de queroseno de aviación mediante la síntesis de Fischer-Tropsch,** constituye una opción prometedora para la producción de combustibles sintéticos a partir de recursos como el gas natural, resaltando la importancia de diseñar catalizadores de alta eficiencia, en especial aquellos basados en hierro, con el fin de maximizar la generación de hidrocarburos en el rango correspondiente al queroseno de

aviación, asimismo aborda los principales desafíos técnicos asociados al proceso, tales como optimizar la selectividad hacia los productos deseados y garantizar la estabilidad de los catalizadores en condiciones operativas reales y con ello establece un marco de referencia robusto para el desarrollo de futuras investigaciones enfocadas en tecnologías energéticas más limpias y eficientes, lo cual adquiere especial relevancia en el escenario global de transición energética y en los esfuerzos por disminuir el impacto ambiental derivado de la industria petroquímica.

- **Rashid, M., & Lis, M. (2019). Optimization Study of To-Liquid (Gtl) Process Using Aspen Plus.** modelando las unidades principales del sistema, entre ellas la generación de gas de síntesis en un reformador autotérmico (ATR) y la etapa de síntesis FT en un reactor multitubular cargado con catalizador de cobalto, para lo cual incorporaron datos cinéticos previamente reportados en la literatura con el fin de representar con precisión las reacciones clave, evaluando distintas configuraciones del ATR y del reactor FT, encontrando que la proporción  $H_2:CO$  en el gas de síntesis es un parámetro crítico para la eficiencia del proceso, y que un diseño isotérmico del ATR mejora la conversión y reduce la formación de subproductos indeseados, además optimizaron la etapa de reacción FT para incrementar la producción de hidrocarburos de cadena media como el diésel ( $C_{13}-C_{19}$ ), demostrando que una disposición escalonada de reactores eleva tanto la conversión global como el control en la distribución de productos.

### 1.7. Limitaciones del proceso

Estudios señalan ciertas limitaciones en cuanto a la implementación del proceso, entre las cuales se destacan la baja selectividad hacia hidrocarburos líquidos de cadena media (Morales & Leonard, 2022), la desviación de catalizadores por formación de coque, y la elevada demanda energética en la producción de syngas (Yahyazadeh et al., 2021).

La calidad del syngas es un parámetro crítico debido a que diferencias en la relación  $H_2/CO$  reducen la eficiencia del proceso (Rabah, 2023) y a pesar de que el proceso tiene un potencial económico, los altos costos de inversión asociados al pretratamiento del

syngas y a la operación de reactores FT siguen siendo un reto en la actualidad. (Peters et al., 2022)

Este estudio se destaca por emplear Aspen Plus para simular y optimizar el proceso, mediante una evaluación de la conversión y selectividad bajo condiciones operativas y composiciones realistas, lo que permite superar estas limitaciones de precisión, costos y escalabilidad.

## **1.8. Características de la Refinería de Esmeraldas**

### **1.8.1. Composición típica del gas natural de la Refinería de Esmeraldas**

De acuerdo con un reporte elaborado y facilitado por EP Petroecuador, existen en la Refinería de Esmeraldas (RE) tres TEAS (antorchas) que alivian y queman los gases residuales:

- **TEA 2001:** Los gases quemados están compuestos por una mezcla de hidrocarburos con un volumen normal de flujo de 3000 Kg/h. Tiene un alto contenido de propano y butano, y como tal, es un buen candidato para ser usado en potenciales alternativas como GTL.
- **TEA 2002:** Quema un gas rico en hidrógeno con un volumen normal de flujo de 110 Kg/h. Debido a su muy bajo volumen de flujo y su casi nula afectación al medio ambiente por componerse de hidrógeno en su mayor parte no se considera un candidato a ser tomado en cuenta para fines de este estudio. EP Petroecuador sugiere mantener la operación normal de quema de estos gases, aunque podrían existir mejoras en la regulación de la operación que darían como resultado una disminución del flujo que se quema.
- **TEA 2003:** Gas ácido (rico en H<sub>2</sub>S) con un volumen normal de flujo de 2000 Kg/h. Por su alto contenido de H<sub>2</sub>S, ya existe una opción viable que es la recuperación de estos gases ácidos utilizando una nueva tecnología que es económicamente mucho más eficiente. El proceso de recuperación de estos gases ácidos tiene como inicio un incinerador de combustión para convertir el componente H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub>. El humo generado por esta combustión es enfriado para reducir la temperatura. El gas de salida del sistema de enfriamiento es encaminado a una unidad paquete de limpieza del SO<sub>2</sub>. Esta unidad reacciona el SO<sub>2</sub> con

peróxido de hidrógeno para producir ácido sulfúrico (al 40% - 50%). El ácido sulfúrico producido se podrá almacenar y utilizar en la unidad de tratamiento de aguas residuales de la propia RE.

(EP PETROECUADOR, 2017)



*Figura 3. TEAs 2001, 2002 y 2003 de la Refinería de Esmeraldas*

### **1.8.2. Potencial de aprovechamiento del gas para procesos GTL**

El gas quemado en estas TEAs, especialmente la TEA 2001 tiene el potencial necesario para convertirse en hidrocarburos líquidos de mayor valor, como diésel, combustible para aviones y gasolina, los productos GTL son de muy alta calidad y prácticamente no contienen impurezas, lo que los hace ideales para mezclar con los productos de menor calidad de la refinería de Esmeraldas y el vapor también es un subproducto del proceso GTL que puede transformarse para generar energía, además la opción GTL es una tecnología de punta que requiere una gran inversión inicial. (EP PETROECUADOR, 2017)

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Enfoque y diseño de la investigación

Se emplearon variables críticas establecidas por la literatura consultada para definir el modelo de manera óptima. Los criterios más comunes corresponden a la temperatura de los reactores, presiones de entrada y salida, relación H<sub>2</sub>/CO y tipo de catalizador utilizado. La metodología para la simulación utiliza los datos de estas variables descritas por Septiani & Rachman (2023) quien establece los mejores criterios para mayores rendimientos.

Esta investigación tiene un enfoque cuantitativo, y puede ser considerada de carácter experimental, aunque no haya una intervención experimental directa, gracias al modelo de simulación direccionado a analizar el proceso GTL para la producción de combustibles líquidos. La simulación se realizó con el programa Aspen Plus V14, que nos permite representar de manera precisa los balances de masa y energía, y el comportamiento en las operaciones unitarias involucradas, con datos termodinámicos y cinéticos basados en información científica validada.

### 2.2. Variables de estudio

Se establecen las siguientes variables de estudio (Tabla 2) con base al diseño establecido por Septiani & Rachman (2023) y las variables críticas analizadas.

*Tabla 2. Variables de estudio*

| <b>Tipo de Variable</b> | <b>Variable</b>   |
|-------------------------|---|
| Fijas                   | Caudal y composición de gas natural, presión de alimentación, y fracciones de los componentes |
| Independientes          | Temperatura en reactores ATR y FT   |
| Dependientes            | Conversión de CO, relación H <sub>2</sub> /CO, rendimientos, composición de los productos.    |

### 2.3. Simulación base

Se utilizó el paquete de fluidos termodinámico Peng-Robinson (Figura 4) como ecuación de estado. Este paquete es el recomendado por la configuración del programa para trabajar con cadenas de hidrocarburos y sus transformaciones químicas, porque puede calcular de manera más acertada las propiedades de los compuestos de hidrocarburos y por ende de los productos obtenidos de acuerdo a la composición de los compuestos utilizados.

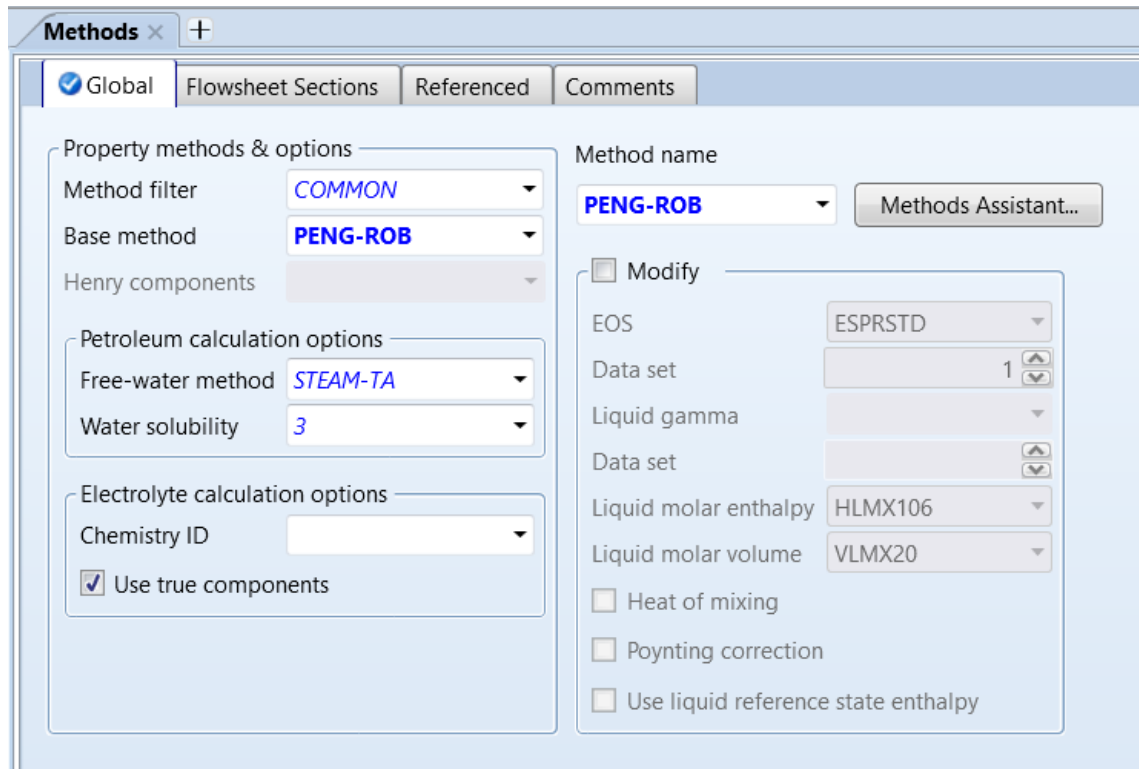


Figura 4. Configuración del paquete termodinámico para la simulación

Inicialmente ingresamos todos los componentes que participan en el proceso, tanto reactivos como productos que se obtendrán en cada una de las operaciones unitarias (Figura 5). Tanto la configuración del paquete termodinámico como la selección de los componentes se realizan en la sección “propiedades” del programa antes de iniciar con la simulación

Components x +

Selection Petroleum Nonconventional Enterprise Database Comments

Select components

| Component ID | Type         | Component name  | Alias    | CAS number |
|--------------|--------------|-----------------|----------|------------|
| METHANE      | Conventional | METHANE         | CH4      | 74-82-8    |
| ETHANE       | Conventional | ETHANE          | C2H6     | 74-84-0    |
| PROPANE      | Conventional | PROPANE         | C3H8     | 74-98-6    |
| BUTANE       | Conventional | N-BUTANE        | C4H10-1  | 106-97-8   |
| I-BUTANE     | Conventional | ISOBUTANE       | C4H10-2  | 75-28-5    |
| PENTANE      | Conventional | N-PENTANE       | C5H12-1  | 109-66-0   |
| HEXANE       | Conventional | N-HEXANE        | C6H14-1  | 110-54-3   |
| HEPTANE      | Conventional | N-HEPTANE       | C7H16-1  | 142-82-5   |
| OCTANE       | Conventional | N-OCTANE        | C8H18-1  | 111-65-9   |
| NONANE       | Conventional | N-NONANE        | C9H20-1  | 111-84-2   |
| DECANE       | Conventional | N-DECANE        | C10H22-1 | 124-18-5   |
| N-C11        | Conventional | N-UNDECANE      | C11H24   | 1120-21-4  |
| N-C12        | Conventional | N-DODECANE      | C12H26   | 112-40-3   |
| N-C13        | Conventional | N-TRIDECANE     | C13H28   | 629-50-5   |
| N-C14        | Conventional | N-TETRADECANE   | C14H30   | 629-59-4   |
| N-C15        | Conventional | N-PENTADECANE   | C15H32   | 629-62-9   |
| N-C16        | Conventional | N-HEXADECANE    | C16H34   | 544-76-3   |
| N-C17        | Conventional | N-HEPTADECANE   | C17H36   | 629-78-7   |
| N-C18        | Conventional | N-OCTADECANE    | C18H38   | 593-45-3   |
| N-C19        | Conventional | N-NONADECANE    | C19H40   | 629-92-5   |
| N-C20        | Conventional | N-EICOSANE      | C20H42   | 112-95-8   |
| N-C30        | Conventional | N-TRIACONTANE   | C30H62   | 638-68-6   |
| H2           | Conventional | HYDROGEN        | H2       | 1333-74-0  |
| CO2          | Conventional | CARBON-DIOXIDE  | CO2      | 124-38-9   |
| H2O          | Conventional | WATER           | H2O      | 7732-18-5  |
| O2           | Conventional | OXYGEN          | O2       | 7782-44-7  |
| CO           | Conventional | CARBON-MONOXIDE | CO       | 630-08-0   |
| *            |              |                 |          |            |

Find Elec Wizard SFE Assistant User Defined Reorder Review

Figura 5. Componentes que participan en la simulación del proceso

El modelo se realizó con datos obtenidos por Septiani & Rachman (2023) a fin de validar el proceso, para su posterior implementación con los datos reales de la TEA 2001 de la refinería de Esmeraldas. La simulación se realizó siguiendo las 3 etapas principales ya descritas: i) generación de gas de síntesis o syngas (CO, H<sub>2</sub>) a partir de gas natural (GN); ii) conversión de syngas en combustibles líquidos por Fischer Tropsch (FT); iii) separación de los productos finales.

## 2.4. Modelado de generación de gas de síntesis (syngas)

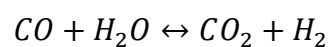
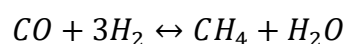
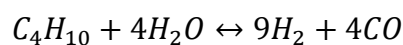
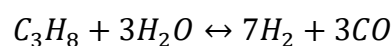
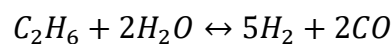
### 2.4.1. Prereformador

Modelamos una corriente de alimentación de gas natural a 40°C y 3000 kpa, con un flujo de 22000 kmol/h, cuyas composiciones se muestran en la Tabla 3, la corriente se calienta a 455°C en un heater, posteriormente esta se mezcla con una corriente de vapor de agua a 455°C en un reactor de equilibrio (REquil). El reactor de equilibrio funciona como un prereformador, a fin de romper los enlaces de hidrocarburos pesados en H<sub>2</sub> Y CO antes de ingresar a un reactor autotérmico (ATR), de esta manera se evita la formación de carbono o reacciones secundarias en el ATR (Fantozzi & Bartocci, 2017).

Tabla 3. Composición de GN utilizado inicialmente (Septiani & Rachman, 2023)

| Composición | Fracción molar |
|-------------|----------------|
| Metano      | 0.95           |
| Etano       | 0.02           |
| Propano     | 0.015          |
| Pentano     | 0.005          |
| i-Butano    | 0.01           |

Las reacciones involucradas en el prereformador corresponden a las siguientes (Gruber et al., 2021):



Estas reacciones fueron ingresadas en el REquil, y las especificaciones del mismo fueron 423.9°C y 2900kpa.

#### 2.4.2. Reactor autotérmico (ATR)

A la salida del prereformador, el metano no ha reaccionado debido a que la temperatura no ha sido lo suficientemente alta, por lo que la corriente de salida del prereformador se calienta en un heater a 580°C, y pasa a un mixer para mezclarse con una corriente de oxígeno a 200°C y 3000kpa, con un flujo de 13000 kmol/h. Ingresa la corriente al ATR simulado con un RStoic del programa. Las reacciones involucradas con sus respectivos datos cinéticos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Reacciones y datos cinéticos del ATR (Septiani & Rachman, 2023)

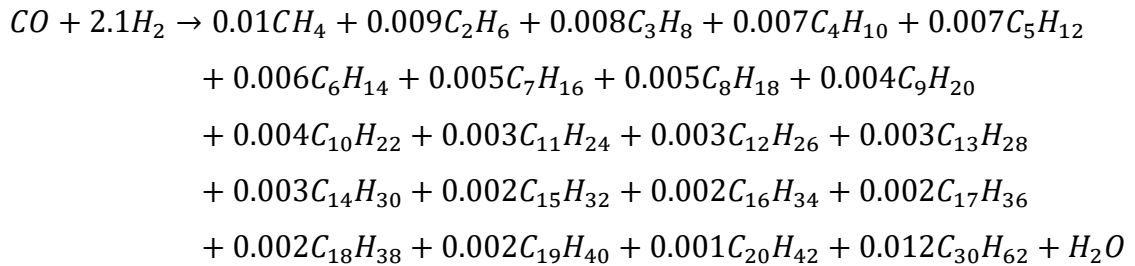
| Reacción                                   | K (Kmol/m3)      | E (kj/kmol) | Fase  |
|--|------------------|-------------|-------|
| $CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$ | $5.12 * 10^{14}$ | 204         | Vapor |
| $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$    | $5.67 * 10^{17}$ | 240.1       | Vapor |
| $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$     | 17900            | 67.13       | Vapor |

La corriente de salida del ATR corresponde a la composición del syngas producido a partir de la composición de la corriente de entrada de gas natural.

#### 2.5. Modelado de reacción Fischer Tropsch (FT)

La reacción Fischer Tropsch se modeló con un reactor de flujo pistón (Rplug). La temperatura del syngas obtenido se redujo a 25°C en un enfriador, y se utilizó un separador Flash2 a las mismas condiciones de presión y temperatura, con la finalidad de separar el contenido de agua. Finalmente, la corriente de syngas seco ingresó al reactor FT para completar esta etapa de la simulación. Las condiciones del reactor son 210°C y 2465 Kpa con datos cinéticos adoptados del modelo de Otaraku (2016) utilizando un catalizador de cobalto con 0.4 de fracción de alimentación.

La reacción catalítica ingresada corresponde al siguiente balance:



## 2.6. Modelado de unidades de separación

El modelado de las unidades de separación se realizó con una unidad de enfriamiento y un separador trifásico (Flash 3) a la salida del reactor FT, a fin de separar los productos y subproductos (hidrocarburos líquidos, gases residuales y agua), de acuerdo con el modelado de separaciones de Zarandi et al. (2020a).

## 2.7. Validación e implementación del modelo

### 2.7.1. Simulación con datos de TEA 2001

Los resultados del modelo fueron comparados con los resultados de Septiani & Rachman, (2023) para su validación, y posteriormente se corrió la simulación con los datos de entrada de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas (Tabla 5) (EP PETROECUADOR, 2017). Entre los parámetros validados se incluyen la relación H<sub>2</sub>/CO, conversiones de syngas, rendimientos de acuerdo al porcentaje de los productos obtenidos y fracciones molares de acuerdo a los balances como resultado de la simulación.

Tabla 5. Características del GN de TEA 2001

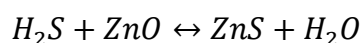
| Componentes    | Fracciones Molares |
|----------------|--------------------|
| H <sub>2</sub> | 0.000              |
| Metano         | 0.156              |
| Etano          | 0.102              |

|           |       |
|-----------|-------|
| Etileno   | 0.015 |
| CO2       | 0.000 |
| Propano   | 0.267 |
| i-Butano  | 0.127 |
| Butano    | 0.294 |
| H2S       | 0.031 |
| Buteno    | 0.004 |
| Pentano   | 0.002 |
| i-Pentano | 0.001 |
| Penteno   | 0.001 |

### 2.7.2. Ajustes de la simulación para composición de GN de TEA 2001

Para la simulación utilizando la composición de GN de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas se realizaron ciertos ajustes al modelo. Se añadieron en la base de la simulación al etileno, buteno, penteno, i-pentano y al azufre como componentes participantes en la simulación del proceso.

Debido al contenido de azufre presente en esta nueva corriente de entrada, fue necesario implementar un tratamiento de desulfuración antes del reformado para remover el azufre, ya que este puede envenenar el catalizador de Co con trazas desde 0.1 ppm y afecta su vida útil (Zarandi et al., 2020b). Se utilizó un desulfurador modelado en Aspen Plus como un reactor RStoic para una etapa de adsorción simple, cargado con óxido de zinc (ZnO), con una temperatura de 300°C y una presión de 25 bar. En esta operación se ingresa y se lleva a cabo la siguiente reacción con un factor de conversión de 0.99:



En esta etapa el sulfuro de zinc (ZnS) resultante permanece atrapado en el lecho sólido del desulfurador.

Posterior al desulfurador se agregó otra columna de destilación (Flash2) a 25 bar y 40 °C para condensar y separar el agua de formación, y así evitar tener un mayor porcentaje de agua en los productos al final de la simulación.

## **2.8. Evaluación del proceso en términos de rendimiento, viabilidad económica, ambiental y sostenibilidad.**

Los resultados de esta investigación incluyen una evaluación del proceso simulado enfocado en términos de su rendimiento operativo, viabilidad económica, impacto ambiental y potencial de sostenibilidad, criterios que permiten determinar la aplicabilidad del modelo en entornos reales.

La evaluación ambiental se enfoca en los beneficios derivados de evitar la quema de GN en antorchas (TEAs), específicamente en la unidad TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas. Actualmente, este gas, con un caudal de aproximadamente 3000 kg/h y alto contenido de propano y butano, es quemado a cielo abierto, generando emisiones contaminantes de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>.

La evaluación incluye un análisis cuantitativo de los productos obtenidos, el costo estimado de implementación y retorno de inversión (ROI). Se realizó una estimación de los costos de implementación del sistema modelado en Aspen Plus V14, con componentes industriales estándar utilizados en plantas piloto y comerciales de tecnología GTL. Los precios utilizados corresponden a valores referenciales de mercado 2024 en Ecuador y América Latina, basados en cotizaciones técnicas, literatura y bases de datos actualizadas.

Con un análisis de sostenibilidad se buscó determinar si el modelo de simulación GTL propuesto puede ser replicado, mantenido y escalado de manera sostenible en contextos reales como el de la Refinería Estatal Esmeraldas, alineado con políticas de transición energética, objetivos de desarrollo sostenible (ODS), además de evaluar su capacidad para mantenerse en el tiempo con impactos ambientales reducidos.

## **2.9. Enfoques del diseño metodológico para mejorar la implementación.**

En estudios previos, el proceso se ha analizado de forma parcial, centrándose en estudios de laboratorio sin escalabilidad, por lo que el diseño metodológico de esta investigación implica una implementación integral del proceso a fin de superar limitaciones identificadas:

### **2.9.1. Producción de syngas con relación H<sub>2</sub>/CO inadecuada**

Mientras que estudios previos destacan la dificultad de controlar la relación H<sub>2</sub>/CO (Dieterich et al., 2020; Rabah, 2023), este diseño metodológico pretende optimizar el prereformador y el ATR para alcanzar una relación H<sub>2</sub>/CO  $\approx$  1.45, condición más favorable para maximizar hidrocarburos líquidos de cadena media.

### **2.9.2. Selectividad inadecuada hacia fracciones medias (C9-C16)**

Investigaciones señalan una producción excesiva de metano y ceras pesadas (Yahyazadeh et al., 2021), por lo que la implementación de un modelo cinético Langmuir–Hinshelwood en reactor PFR permite ajustar variables operativas (temperatura, presión, tiempo de residencia) con lo que se estima lograr una alta conversión de CO y una fracciones líquidas donde predominen el diésel y jet fuel.

### **2.9.3. Integración técnica y económica**

La información de la literatura se centra en la viabilidad técnica o económica por separado (Holladay et al., 2020; Peters et al., 2022). En este trabajo además de una validación técnica, se presenta un análisis energético, ambiental y económico. Lo que permitirá demostrar el rendimiento y la factibilidad de implementación en la Refinería Estatal de Esmeraldas.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Modelación y validación de parámetros

#### 3.1.1. Conversión de GN en Syngas

Las composiciones del GN a la salida del prereformador y a la salida del ATR (syngas) se muestran en la Tabla 6. Los resultados coinciden con los resultados de Septiani & Rachman, (2023) acorde a sus composiciones de entrada, con una relación H<sub>2</sub>/CO=1.45.

Tabla 6. Composición a la salida del prereformador y ATR

| Componentes          | Fracciones molares       |                 |
|----------------------|--------------------------|-----------------|
|                      | Salida del Prereformador | Salida del ATR  |
| Metano               | 0.689109                 | 0.115596        |
| Etano                | 4.3e-05                  | 2.0027e-05      |
| Propano              | 1.7877e-08               | 8.3231e-09      |
| Butano               | 7.14822e-12              | 3.32804e-12     |
| i-Butano             | 0.006854                 | 0.00319113      |
| Pentano              | 0.003427                 | 0.00159556      |
| <b>H<sub>2</sub></b> | <b>0.046197</b>          | <b>0.420294</b> |
| CO <sub>2</sub>      | 0.0197964                | 0.0415246       |
| H <sub>2</sub> O     | 0.23416                  | 0.00070625      |
| <b>CO</b>            | <b>0.00041298</b>        | <b>0.293121</b> |
| O <sub>2</sub>       | 0                        | 0.123951        |

En esta parte de la modelación cerca del 80% de metano fue convertido, y el 80,67% de O<sub>2</sub> fue consumido. Se formó gas de síntesis o syngas (H<sub>2</sub>, CO) en una proporción consistente con la cinética ideal.

### 3.1.2. Comparación de resultados

Septiani & Rachman, (2023) muestran sus resultados más relevantes a la salida del prereformador, mismos que fueron utilizados para realizar una comparación con los obtenidos en la simulación (Tabla 7) para los fines pertinentes, los resultados de la simulación se muestran de forma más detallada, a fin de dar confiabilidad a las variables y parámetros utilizados, y evidenciar la exactitud y/o variabilidad de los mismos.

*Tabla 7. Comparación de resultados a la salida del Prereformador*

| Componentes          | Fracciones a la salida del Prereformador |                   |
|----------------------|--|-------------------|
|                      | Autores                                  | Simulación        |
| Metano               | 0.687                                    | 0.689109          |
| Etano                | 0  | 4.3e-05           |
| Propano              | 0  | 1.7877e-08        |
| Butano               | nr                                       | 7.14822e-12       |
| i-Butano             | 0.0068                                   | 0.006854          |
| Pentano              | 0.0034                                   | 0.003427          |
| <b>H<sub>2</sub></b> | <b>0.0498</b>                            | <b>0.046197</b>   |
| CO <sub>2</sub>      | 0.0206                                   | 0.0197964         |
| H <sub>2</sub> O     | 0.2319                                   | 0.23416           |
| <b>CO</b>            | <b>0.0004</b>                            | <b>0.00041298</b> |

|    |    |   |
|----|----|---|
| O2 | nr | 0 |
|----|----|---|

nr: no reportado

Los resultados coinciden con los presentados de forma resumida por los autores, en donde nos enfocamos principalmente que las fracciones de H<sub>2</sub> y CO coincidan, ya que son los porcentajes más importantes a tomar en cuenta para la respectiva conversión y validación.

### 3.1.3. Conversión de Syngas en el reactor Fischer Tropsch (FT)

La conversión del syngas en el reactor FT (RPlug) alcanzó el 85%, ubicada dentro del rango publicado por Rashid & Lis, (2019) que obtuvieron conversiones de 82 a 88%. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

*Tabla 8. Composición de la corriente de salida del reactor FT*

| <b>Componentes</b> | <b>Fracciones molares</b> |
|--------------------|---------------------------|
| Metano             | 0.062514                  |
| Etano              | 0.019796                  |
| Propano            | 0.020163                  |
| Butano             | 0.021025                  |
| Pentano            | 0.010846                  |
| Hexano             | 0.012292                  |
| Heptano            | 0.014462                  |
| Octano             | 0.015908                  |
| Nonano             | 0.020246                  |
| Decano             | 0.023862                  |

|           |          |
|-----------|----------|
| N-C11     | 0.026031 |
| N-C12     | 0.029646 |
| N-C13     | 0.033262 |
| N-C14     | 0.036154 |
| N-C15     | 0.037600 |
| N-C16     | 0.039046 |
| N-C17     | 0.041938 |
| N-C18     | 0.042662 |
| N-C19     | 0.043385 |
| N-C20     | 0.042662 |
| N-C30     | 0.000000 |
| <b>H2</b> | 0.081263 |
| CO2       | 0.047861 |
| H2O       | 0.245798 |
| <b>CO</b> | 0.031578 |

En la Tabla 8 se observa que las fracciones líquidas suman aproximadamente el 34% de todos los productos obtenidos, y compuestos como el metano, etano y propano se encuentran presentes en composiciones más bajas como era de esperarse al utilizar catalizadores de cobalto (Co). El agua es un subproducto directo del proceso FT. Los resultados de la Tabla 8 son consistentes con los presentados por Septiani & Rachman, (2023) y a pesar de que los autores evaluaron configuraciones para obtener combustible de aviación en mayores proporciones (C10-C16), los resultados muestran la viabilidad

industrial del proceso para obtener compuestos de valor comercial en general (hidrocarburos líquidos), los cuales pueden ser destilados posteriormente; estos resultados se aprecian mejor en la Tabla 9. Los productos fueron separados en hidrocarburos líquidos (nafta, diesel, combustible de aviación, etc.), gases ligeros, gases sin convertir o no condensables (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>), y agua restante.

*Tabla 9. Composición agrupada de productos FT*

| <b>Producto</b>        | <b>Rango de carbonos</b>              | <b>Fracción Molar</b> | <b>Porcentaje (%)</b> |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Gases ligeros          | C1-C4                                 | 0.123498              | 12.35                 |
| Hidrocarburos líquidos | C5-C17                                | 0.341343              | 34.13                 |
| Ceras                  | C18-C30+                              | 0.128709              | 12.87                 |
| Agua                   | -                                     | 0.245798              | 24.58                 |
| Gases sin reaccionar   | CO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> | 0.160702              | 16.07                 |

El modelo de simulación gas a líquido es válido para representar el proceso de manera consistente y estimar la cantidad de productos de valor agregado a obtener, implementando la cinética y entrada de los datos de equilibrio. La configuración de cada etapa del proceso descrita anteriormente se puede observar y analizar en la Figura 6.

Hasta este punto se realizó el modelado de todo el proceso GTL y se validaron las variables críticas establecidas para la metodología de este estudio, que son la relación H<sub>2</sub>/CO, la conversión de syngas en el reactor FT, las presiones y temperaturas utilizadas en las operaciones, y las fracciones molares de hidrocarburos líquidos obtenidos.

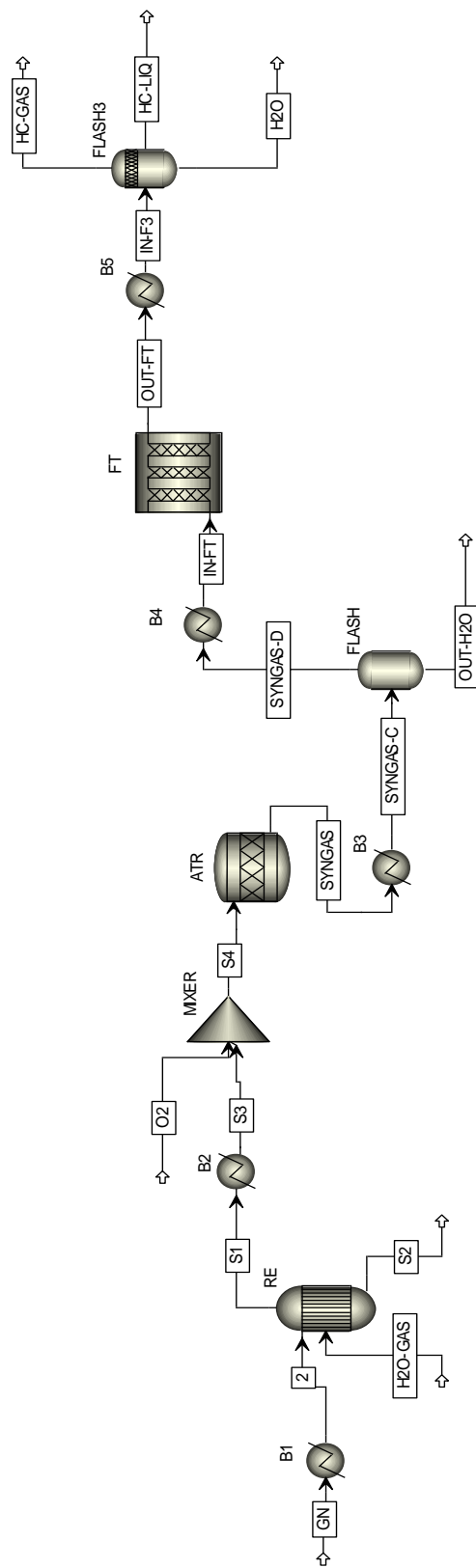


Figura 6. Configuración de la simulación validada del proceso GTL

### 3.2. Implementación del modelo: TEA 2001. Refinería de Esmeraldas

#### 3.2.1. Composición de syngas obtenido. TEA 2001

Los resultados obtenidos a partir de la composición del GN quemado en la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas (Tabla 5) se muestran en la Tabla 10.

*Tabla 10. Resultados a la salida del ATR con datos de TEA 2001.*

| <b>Componentes</b> | <b>Salida del ATR</b> |
|--------------------|-----------------------|
| Metano             | 0.010918              |
| Etano              | 0.005457              |
| Etileno            | 0.000000              |
| Propano            | 0.003725              |
| Butano             | 0.001439              |
| i-Butano           | 0.001568              |
| Buteno             | 0.000146              |
| Pentano            | 0.000117              |
| i-Pentano          | 0.000085              |
| Penteno            | 0.000072              |
| <b>H2</b>          | <b>0.505209</b>       |
| CO2                | 0.032447              |
| H2O                | 0.179566              |
| <b>CO</b>          | <b>0.258990</b>       |
| H2S                | 0.000323              |

|    |          |
|----|----------|
| O2 | 0.000000 |
|----|----------|

En este caso, la composición del GN de la TEA 2001 es favorable y potencial para producir H<sub>2</sub> y CO. A diferencia de los resultados obtenidos en la validación, aquí el oxígeno se ha consumido casi en su totalidad ya que la cantidad a la salida del ATR es despreciable y se ha mantenido la relación H<sub>2</sub>/CO, como se esperaba de la reacción parcial oxidativa. El bajo contenido de CO<sub>2</sub> de este GN ha favorecido la eficiencia térmica del ATR y la presencia de agua concuerda con la reacción del vapor de agua con hidrocarburos pesados.

### 3.2.2. Composición a la salida del reactor FT. TEA 2001

Al igual que los resultados presentados en la validación, se presentan los resultados de los componentes obtenidos en el reactor FT a partir de los datos de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas. (Tabla 11)

*Tabla 11. Resultados a la salida del reactor FT con datos de TEA 2001.*

| <b>Componentes</b> | <b>Fracciones molares</b> |
|--------------------|---------------------------|
| Metano             | 0.008242                  |
| Etano              | 0.006859                  |
| Propano            | 0.005977                  |
| Butano             | 0.005312                  |
| Pentano            | 0.027338                  |
| Hexano             | 0.031207                  |
| Heptano            | 0.034550                  |
| Octano             | 0.035130                  |

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| Nonano    | 0.034219        |
| Decano    | 0.033450        |
| N-C11     | 0.030176        |
| N-C12     | 0.028983        |
| N-C13     | 0.027301        |
| N-C14     | 0.036498        |
| N-C15     | 0.035217        |
| N-C16     | 0.022970        |
| N-C17     | 0.021540        |
| N-C18     | 0.019810        |
| N-C19     | 0.018080        |
| N-C20     | 0.015500        |
| N-C30     | 0.002183        |
| <b>H2</b> | <b>0.092842</b> |
| CO2       | 0.049148        |
| H2O       | 0.202554        |
| <b>CO</b> | <b>0.105766</b> |

Los resultados a la salida del reactor FT utilizando GN de la TEA 2001 (Tabla 11) muestran una mayor conversión a hidrocarburos líquidos (40% aproximadamente), con un 20% de agua, teniendo como resultado una conversión del 85% de CO en el reactor

FT, valor que se encuentra dentro del rango reportado por Rashid & Lis (2019), quienes reportaron conversiones entre el 82 y el 88%. Los resultados de los productos obtenidos en esta simulación se presentan de manera agrupada en la Tabla 12 al igual que en la validación del método. Se observa, además, una fracción más baja de gases ligeros (10% aproximadamente), lo cual refleja también la eficiencia del procedimiento simulado para esta composición de GN. A pesar que para este caso aumentó la cantidad de gases sin reaccionar, se obtuvo un mayor rendimiento en cuanto a hidrocarburos líquidos y una menor cantidad de ceras, lo cual es favorable para los fines objetivos.

*Tabla 12. Composición agrupada de productos FT con datos de TEA 2001*

| <b>Producto</b>        | <b>Rango de carbonos</b>              | <b>Fracción Molar</b> | <b>Porcentaje (%)</b> |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Gases ligeros          | C1-C4                                 | 0.095538              | 9.55                  |
| Hidrocarburos líquidos | C5-C17                                | 0.398579              | 39.85                 |
| Ceras                  | C18-C30+                              | 0.055573              | 5.56                  |
| Agua                   | -                                     | 0.202554              | 20.25                 |
| Gases sin reaccionar   | CO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> | 0.247756              | 24.77                 |

Los cambios en la simulación para esta composición de GN fueron adecuados para tener los resultados esperados, eliminando el contenido de azufre y la excesiva producción de otros componentes, de esta forma se mantuvieron los resultados acordes al método validado inicialmente. La configuración final de la simulación para la composición del GN de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas se muestra en la Figura 7.

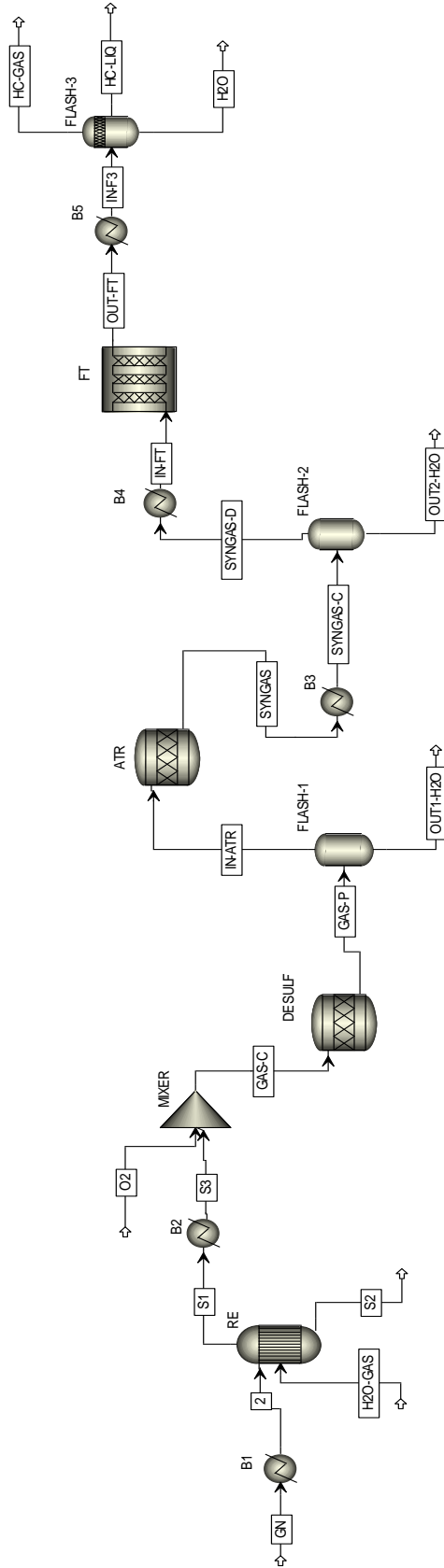


Figura 7. Configuración de la simulación adaptada para la TEA 2001

### **3.3. Impacto de las variables Operativas**

Los resultados se establecieron manteniendo las configuraciones recomendadas por la literatura, ya que, en el caso de la temperatura, un aumento de la misma, a 250°C, por ejemplo, disminuía la obtención de cadenas de hidrocarburos líquidos aproximadamente de un 8 a un 10%, aumentando la formación de hidrocarburos pesados (C20+). Por el contrario, temperaturas bajas alrededor de 200°C, favorece las fracciones de gases ligeros (C1-C4). A 220°C se obtuvo una mayor conversión de H<sub>2</sub> y CO (cerca del 70%).

La presión en los reactores se mantuvo a 20 bar, que ofreció un equilibrio entre la conversión y la distribución de los productos, presiones más elevadas, elevaron las fracciones de ceras,

Por su parte, se evaluó una relación H<sub>2</sub>/CO de 1.4 a 2.2, donde 1.45 fue la relación que favoreció a las fracciones de C5-C17 y evitó el exceso de H<sub>2</sub> no reaccionado, esta es la misma relación utilizada por la literatura para favorecer la producción de combustible de aviación. Corridas de simulaciones con relaciones de 2.2 por ejemplo, disminuyeron las fracciones de interés y aumentaron la producción de gases ligeros.

Composición del gas de alimentación. El gas de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas tiene un bajo contenido de H<sub>2</sub> y alto en gases ligeros, lo cual exige una etapa de reformado en ATR bien optimizada para ajustar la relación H<sub>2</sub>/CO. En este caso la configuración utilizada únicamente aumentó las fracciones de gases sin reaccionar, frente a la validación, lo que indica que desde la validación fue importante las operaciones unitarias previas como el prereformador.

### **3.4. Estimación de la inversión estructural**

Con base en precios referenciales, información técnica especializada y valores de mercado actualizados, se estimaron los siguientes costos asociados a la implementación del sistema (Tabla 13):

Tabla 13. Inversión estructural estimada

| <b>Componente</b>                                      | <b>Precio unitario</b> | <b>Precio total</b> | <b>Referencia</b>     |
|--|------------------------|---------------------|-----------------------|
| 5 intercambiadores de calor                            | 1,453.06               | 7,265.3             | (Tarka et al., 2021)  |
| 1 mixer o mezclador                                    | 30,000                 | 30,000              | (Galli et al., 2021)  |
| 1 reactor de equilibrio.<br>Reactor auto térmico (ATR) | 250,000                | 250,000             | (Tarka et al., 2021)  |
| 1 desulfurador   | 100,000                | 100,000             | (Awani et al., 2020)  |
| 1 separador columna flash                              | 80,000                 | 80,000              | (Awani et al., 2020)  |
| 1 reactor auto térmico                                 | 150,000                | 150,000             | (Galli et al., 2021)  |
| 1 reactor flujo pistón (Fischer tropsch)               | 300,000                | 300,000             | (Jafari et al., 2024) |
| 1 columna de separación de 3 etapas flash 3            | 175,000                | 175,000             | (Jafari et al., 2024) |
| <b>Total</b>   |                        | <b>1'092.265,3</b>  | <b>-</b>              |

**Fuente:** Elaboración propia

### 3.4.1. Cálculo del retorno de inversión (ROI)

De acuerdo con los datos de la Refinería de Esmeraldas ingresados en la simulación, el GN tiene un caudal másico de 3000 kg/h y se estima un poder calorífico superior (PCS) de 48.20 MJ/kg. Esto implica un potencial energético de 40.16 MWh/h, y considerando una operación de 8 horas diarias durante 300 días al año, se estima un aprovechamiento energético anual de 96,384 MWh/año. Este valor representa energía desperdiciada que mediante la implementación del proceso GTL, puede ser transformada en productos de valor comercial.

$$\text{Ahorro económico} = 96,384 \text{ MWh} \times 100 \frac{\text{USD}}{\text{MWh}} = 9'638.400 \text{ USD/año}$$

Este valor representa una reducción directa de emisiones equivalentes a más de 27.000 toneladas de CO<sub>2</sub> al año, considerando factores de emisión estándar para la combustión de GN (IPCC, 2006) (Rypdal, 2006), y contribuye significativamente a mitigar el impacto ambiental de las operaciones actuales.

El retorno de inversión:

$$ROI = \frac{\text{Beneficio anual neto} - \text{Costo de inversión}}{\text{Costo de inversión}} \times 100$$

$$ROI = \frac{9'638,400 \text{ USD/año}}{1'092.265,3 \text{ USD}} \times 100 = 782.4\%$$

Esto implica que la inversión podría recuperarse en menos de un año y generaría beneficios equivalentes a más de 7 veces su costo inicial si se mantienen tanto el caudal como las condiciones óptimas de operación y los ingresos proyectados.

### **3.5. Evaluación de sostenibilidad**

La evaluación de sostenibilidad del modelo GTL, validado e implementado con datos reales provenientes de la TEA 2001, evidencia que su aplicación es factible en el contexto local, además su diseño ofrece la posibilidad de escalarlo hacia otras unidades de antorcha como la TEA 2003, hacia distintos campos de producción de gas o incluso hacia refinerías en otras zonas del país donde igualmente se quema gas natural asociado y el uso de Aspen Plus como plataforma de simulación facilita la adaptación del modelo ante variaciones en las condiciones de entrada, cambios en la composición del gas natural o ajustes en los parámetros operativos, asegurando así tanto la viabilidad técnica como la capacidad de

adaptación tecnológica, aspectos que resultan esenciales para garantizar la sostenibilidad de cualquier proceso industrial.

### **3.5.1. Criterios de evaluación de sostenibilidad**

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos hacer una evaluación de sostenibilidad del proceso en base a los siguientes criterios:

**Ambiental.** – Se evidencia una reducción de emisiones contaminantes con aprovechamiento del GN residual, y por consiguiente un menor impacto local

**Económico.** – Con una alta rentabilidad (ROI = 783%) se tiene una reducción de pasivos ambientales y una valorización de un recurso potencial actualmente desperdiciado.

**Energético.** – Recuperación de 96.384 MWh/año y una producción de combustibles sintéticos limpios que reduce la dependencia de combustibles fósiles.

**Social.** – Existe un potencial de generación de empleo local para el diseño, construcción y operación, lo que mejora la imagen institucional de Petroecuador en gestiones ambientales y eficiencia energética.

### **3.5.2. Contribución a Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)**

Objetivos de desarrollo sostenible (ODS) tales como: ODS 7-Energía no contaminante, uso de residuos gaseosos para producir energía limpia; ODS 9-Industria, innovación e infraestructura; ODS 12-Producción y consumo responsables, valorización energética de pasivos industriales y ODS 13- Acción por el clima, reducción de gases de efecto invernadero (EP PETROECUADOR, 2019), se alinean con la implementación del proceso GTL a partir del GN de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas.

Esta investigación, además, va de la mano con la estrategia nacional del Ecuador al reducir la quema de GN asociado y promover la eficiencia energética en refinerías y generar productos de alto valor comercial con un menor impacto ambiental.

### 3.6. Limitaciones y contribuciones generales

La Tabla 14 resume las contribuciones realizadas en este trabajo frente a las limitaciones reportadas por diversos autores, con la finalidad de reforzar el interés en posteriores estudios y aplicaciones del modelo.

Tabla 14. Contribuciones generales frente a limitaciones reportadas.

| Área                            | Limitaciones reportadas en la literatura  | Contribuciones del estudio   | Referencias                                |
|---------------------------------|---|--|--|
| <b>Producción de syngas</b>     | Alta demanda energética y sensibilidad crítica de la relación H <sub>2</sub> /CO.                   | En Aspen Plus se optimizan las condiciones del ATR, asegurando una relación H <sub>2</sub> /CO=1.45 adecuada para FT.                          | (Dieterich et al., 2020; Rabah, 2023)      |
| <b>Selectividad del proceso</b> | Alta producción de metano e hidrocarburos pesados (C <sub>20</sub> +) que disminuyen la eficiencia. | Ajuste de variables como temperatura y presión, para maximizar la producción de hidrocarburos C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub> (diésel/jetfuel) | (Li et al., 2019; Yahyazadeh et al., 2021) |
| <b>Eficiencia global</b>        | Limitada eficiencia energética en plantas piloto (<70%)   | El modelo presenta una eficiencia energética de 96.384 MWh/año, superando valores reportados en la literatura.                                 | (Peters et al., 2022)                      |
| <b>Viabilidad económica</b>     | Altos costos de inversión y de operación, especialmente en  | Se estima un ROI del 783%, mostrando factibilidad para la  | (Nyholm et al., 2025)                      |

|                                 |   |  |                          |
|---------------------------------|---|--|--------------------------|
|                                 | producción y acondicionamiento de syngas.   | Refinería Estatal de Esmeraldas.   |                          |
| <b>Escalabilidad industrial</b> | Estudios previos se limitan a laboratorio o simulaciones parciales sin integración de procesos. | Simulación integral (obtención de syngas, reacción FT y fraccionamiento) validada con datos reales de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas. | (Dieterich et al., 2020) |

## CONCLUSIONES

Mediante el estudio bibliográfico y el respectivo análisis de los datos extraídos de la literatura indexada, se identificaron variables importantes para el rendimiento del proceso GTL y en esencia de la operación Fischer Tropsch, entre ellas destacaron la temperatura y presión para que las reacciones se lleven a cabo de la mejor manera, la relación molar H<sub>2</sub>/CO en el gas de síntesis (syngas), y las condiciones operacionales del reactor como el tiempo de residencia, flujos molares y tipos de reactores utilizados. Estas variables afectan significativamente la selectividad hacia productos requeridos, como combustibles de aviación, diésel sintético, o hidrocarburos líquidos en general. Se estableció que con una relación H<sub>2</sub>/CO de 1.45 y temperaturas entre 220 y 240°C, se maximiza la producción de hidrocarburos líquidos de cadena media.

Se implementó un modelo de simulación del proceso GTL que abarca desde la alimentación de GN hasta las separaciones de los productos líquidos, que se basó en la metodología de Septiani & Rachman (2023), El modelo incluye la simulación de un reactor autotérmico (ATR) para generación de syngas, la síntesis de FT mediante un reactor de flujo pistón (PFR) y sus respectivas unidades de separación. Los resultados que se obtuvieron en esta simulación fueron acordes a los reportados por los autores, de esta manera se validó la confiabilidad del modelo para tener un análisis preciso de las transformaciones químicas en el sistema. El modelo se implementó con datos de la producción y composición de GN de la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas, donde fue necesario añadir una unidad de desulfuración y de separación previo al ATR para eliminar el contenido de azufre presente en esta nueva corriente de entrada, y así tener mejores resultados.

El análisis de las variables operativas permitió determinar que un aumento de la temperatura en el reactor FT tiende a disminuir la fracción molar de hidrocarburos líquidos, además, una buena optimización del ATR aumenta la producción de syngas, lo cual es esencial para los resultados finales. La conversión de CO alcanzó el 85%, y se alcanzó una fracción líquida del 40% a la salida del reactor FT, donde predominaron cadenas de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> que confirman que el proceso es viable bajo parámetros bibliográficos y se puede considerar para futuras aplicaciones reales y aprovechar la producción de GN.

El proceso GTL tiene la capacidad no solo de convertir un pasivo ambiental en productos de valor, sino también de permitir un aprovechamiento energético superior a 96.000 MWh anuales, reducir más de 5.300 toneladas de CO<sub>2</sub>, eliminar contaminantes como el azufre y, al mismo tiempo, generar beneficios económicos, y los resultados obtenidos mediante simulación confirman que esta tecnología constituye una alternativa ambientalmente limpia y financieramente viable para optimizar la gestión de los residuos gaseosos en la Refinería de Esmeraldas.

La implementación del proceso es viable desde el punto de vista técnico y económico, y se proyecta como una alternativa sostenible a largo plazo, contribuyendo activamente a los objetivos energéticos, climáticos y de desarrollo del país. Su potencial de replicabilidad y su impacto positivo en la valorización de residuos gaseosos hacen de este proceso una opción estratégica para avanzar hacia un sistema energético más limpio y eficiente.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda optimizar el ATR mediante un control de temperatura, presión y dosificaciones de oxígeno para maximizar la proporción de gas de síntesis generado, además de integrar y optimizar el tratamiento previo con unidades de pretratamiento como desulfuradoras y separadores para garantizar la calidad del syngas y la eficiencia y vida útil del catalizador, ya que como la TEA 2001 de la Refinería de Esmeraldas tuvo azufre en su producción de GN, se puede llegar a tener más compuestos indeseables en la corriente.

Temperaturas excesivamente altas disminuyen la selectividad hacia las fracciones líquidas, por lo que resulta fundamental mantener un control operacional estricto dentro del rango de 220 a 240 °C durante la reacción Fischer–Tropsch, apoyándose en sistemas de enfriamiento o en reactores multitubulares que faciliten la disipación eficiente del calor generado por las reacciones exotérmicas y considerando la solidez del modelo implementado junto con los resultados obtenidos, se recomienda su replicación utilizando datos reales provenientes de otros campos de producción de gas natural en Ecuador o en países de la región, lo que permitiría ampliar las posibilidades de aplicación del proceso GTL como estrategia para la valorización del gas asociado y al mismo tiempo, contribuir a la reducción de la quema en antorchas favoreciendo la transición hacia combustibles más limpios.

Se sugiere realizar en futuras investigaciones un análisis comparativo entre catalizadores, como hierro, cobalto u otras fórmulas, para evaluar rendimientos, costos y disponibilidad. Esto permitirá ajustar el modelo a las necesidades y condiciones del lugar donde se planea implementar el proceso.

Aunque esta investigación se enfocó en una validación técnica, es recomendable realizar con una evaluación tanto económico-financiera más extensa del proceso GTL implementado, como el impacto ambiental mediante herramientas como “Aspen Process Economic” o softwares complementarios, y así mismo un análisis del ciclo de vida (LCA). Estas evaluaciones permitirán determinar con mayor precisión la viabilidad del modelo en entornos industriales reales, considerando costos asociados a la síntesis FT y diseño de plantas GTL.

## REFERENCIAS

- Adnan, M. A., Hidayat, A., Hossain, M. M., & Muraza, O. (2021). Transformation of low-rank coal to clean syngas and power via thermochemical route. *Energy*, 236, 121505. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.121505>
- Akbarzadeh, O., Zabidi, N. A. M., Wang, G., Kordijazi, A., Sadabadi, H., Moosavi, S., Babadi, A. A., Hamizi, N. A., Wahab, Y. A., Ab Rahman, M., Sagadevan, S., Chowdhury, Z. Z., & Johan, M. R. (2020). Effect of Pressure, H<sub>2</sub>/CO Ratio and Reduction Conditions on Co–Mn/CNT Bimetallic Catalyst Performance in Fischer–Tropsch Reaction. *Symmetry* 2020, Vol. 12, Page 698, 12(5), 698. <https://doi.org/10.3390/SYM12050698>
- Alsudani, F. T., Saeed, A. N., Ali, N. S., Majdi, H. S., Salih, H. G., Albayati, T. M., Saady, N. M. C., & Shakor, Z. M. (2023a). Fisher–Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*, 2(1), 24–43. <https://doi.org/10.3390/methane2010002>
- Alsudani, F. T., Saeed, A. N., Ali, N. S., Majdi, H. S., Salih, H. G., Albayati, T. M., Saady, N. M. C., & Shakor, Z. M. (2023b). Fisher–Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*, 2(1), 24–43. <https://doi.org/10.3390/methane2010002>
- Amin, M., Shah, H. H., Naveed, A. B., Iqbal, A., Gamil, Y., & Najeh, T. (2024). Life cycle assessment of iron-biomass supported catalyst for Fischer Tropsch synthesis. *Frontiers in Chemistry*, 12, 1374739. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2024.1374739/BIBTEX>
- Amin, M., Usman, M., Kella, T., Khan, W. U., Khan, I. A., & Hoon Lee, K. (2024). Issues and challenges of Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Frontiers in Chemistry*, 12, 1462503. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2024.1462503/XML/NLM>
- Awani, K., Khallaghi, N., Kumar, V., & Seyed, A. N. (2020). *Techno-economic assessment of an integrated GTL facility for urea production*.
- Boyer, C., Gazarian, J., Lecocq, V., Maury, S., Forret, A., Schweitzer, J. M., & Souchon,

- V. (2016). Development of the Fischer-Tropsch Process: From the Reaction Concept to the Process Book. *Oil and Gas Science and Technology*, 71(3). <https://doi.org/10.2516/ogst/2015032>
- Braide, D., Panaritis, C., Patience, G., & Boffito, D. C. (2024). Gas to liquids (GTL) microrefinery technologies: A review and perspective on socio-economic implications. *Fuel*, 375, 132385. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.132385>
- Chadeesingh, R. (2011). The Fischer–Tropsch Process. In *The Biofuels Handbook* (pp. 476–517). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849731027-00476>
- Chen, J., Zhao, Q., Han, X., Lv, J., Li, Z., Huang, S., & Ma, X. (2022). Extremely Low CO/H<sub>2</sub> Ratio Activation of a Precipitated Iron Catalyst for Enhanced Fischer-Tropsch Performance. *Energy and Fuels*, 36(10), 5384–5392. [https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C00563/SUPPL\\_FILE/EF2C00563\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C00563/SUPPL_FILE/EF2C00563_SI_001.PDF)
- Claeys, M., Dry, M. E., Van Steen, E., Du Plessis, E., Van Berge, P. J., Saib, A. M., & Moodley, D. J. (2014). In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 318, 193–202. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2014.08.002>
- De Deugd, R. M. (2014). Fischer-Tropsch Synthesis Revisited; Efficiency and Selectivity Benefits from Imposing Temporal and/or Spatial Structure in the Reactor. In *Synthesis*.
- Dieterich, V., Buttler, A., Hanel, A., Spliethoff, H., & Fendt, S. (2020). Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy and Environmental Science*, 13(10), 3207–3252. <https://doi.org/10.1039/d0ee01187h>
- Du, J., Sun, W., Wang, X., Li, G., Tan, M., & Fan, L. (2014). Experimental study on combustion and particle size distribution of a common rail diesel engine fueled with GTL/diesel blends. *Applied Thermal Engineering*, 70(1), 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.05.037>
- EP PETROECUADOR. (2017). *FEASIBILITY STUDY FOR THE RECOVERY OF FLARE GASES FROM THE ESMERALDAS REFINERY OF ECUADOR*.

- EP PETROECUADOR. (2019). *Desarrollo Sustentable*.
- Eran, T. N., Guyot, J., Boffito, D. C., & Patience, G. (2024). Kinetics, catalyst design, and hydrodynamic analysis in Fischer-Tropsch synthesis: Fixed Bed vs Fluidized Bed Reactors. *Chemical Engineering Journal*, 500, 156796. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.156796>
- Fantozzi, F., & Bartocci, P. (2017). Biomass feedstock for IGCC systems. In *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies* (pp. 145–180). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100167-7.00004-4>
- Faustino, A. (2022). EVALUATION OF ALTERNATIVE TECHNOLOGY FOR PRODUCED WATER (PW) TREATMENT RESULTING FROM THE NATURAL GAS REFINERY. *Braz Dent J.*, 33(1).
- Fazeli, H., Panahi, M., & Rafiee, A. (2018). Investigating the potential of carbon dioxide utilization in a gas-to-liquids process with iron-based Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 52, 549–558. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2018.02.005>
- Feichtner, M. F. (2020). Toxic Ghost Acres, or the dynamics of disposing oil production wastes in the Ecuadorean Amazon, 1970s-1990s. *Historia Ambiental Latinoamericana y Caribena*, 10(1), 23–51. <https://doi.org/10.32991/2237-2717.2020V10I1.P23-51>
- Gabriel, K. J., Noureldin, M., El-Halwagi, M. M., Linke, P., Jiménez-Gutiérrez, A., & Martínez, D. Y. (2014). Gas-to-liquid (GTL) technology: Targets for process design and water-energy nexus. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.05.001>
- Galli, F., Lai, J. J., De Tommaso, J., Pauletto, G., & Patience, G. S. (2021). Gas to liquids techno-economics of associated natural gas, bio gas, and landfill gas. *Processes*, 9(9), 1568. <https://doi.org/10.3390/pr9091568>
- Gholami, Z., Tišler, Z., & Rubáš, V. (2021). Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 63(3), 512–595. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>

- Gorimbo, J., Muleja, A., Liu, X., & Hildebrandt, D. (2018). Fischer–Tropsch synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and catalyst speciation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(4), 317–333. <https://doi.org/10.1007/S40090-018-0161-4/FIGURES/9>
- Gruber, H., Groß, P., Rauch, R., Reichhold, A., Zweiler, R., Aichernig, C., Müller, S., Ataimisch, N., & Hofbauer, H. (2021). Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(6), 2281–2292. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00459-5>
- Holladay, J., Abdullah, Z., & Heyne, J. (2020). *Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways*. <https://doi.org/10.2172/1660415>
- Ismael, M. A., Rosli, M. A. F., Aziz, A. R. A., Mohammed, S. E., Opatola, R. A., & El-Adawy, M. (2024). Gas to liquid (GTL) role in diesel engine: Fuel characteristics and emission: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 18, 100706. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2023.100706>
- J. Otaraku, I. (2015). Technical Analysis of the Natural Gas to Hydrocarbon Liquid Process. *American Journal of Chemical Engineering*, 3(2), 25. <https://doi.org/10.11648/J.AJCHE.S.2015030201.14>
- Jafari, M., Spallina, V., & Ghasemzadeh, K. (2024). Techno-economic assessment of flare gas valorisation during membrane-based GTL process by net-zero strategy. *Energy Conversion and Management*, 315, 118796. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118796>
- Jia, J. Y., Shan, Y. L., Tuo, Y. X., Yan, H., Feng, X., & Chen, D. (2024). Review of Iron-Based Catalysts for Carbon Dioxide Fischer–Tropsch Synthesis. *Transactions of Tianjin University*, 30(2), 178–197. <https://doi.org/10.1007/S12209-024-00392-3/FIGURES/13>
- Krylova, A. Y. (2014). Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review). *Solid Fuel Chemistry*, 48(1), 22–35. <https://doi.org/10.3103/S0361521914010030>
- Leckel, D. (2015). Diesel Production from Fischer – Tropsch : The Past , the Present , and New Concepts Diesel Production from Fischer - Tropsch : The Past , the Present , and New Concepts. *Energy and Fuels*, 23(September), 2342–2358.

[https://doi.org/10.1021/EF900064C/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2009-00064C\\_0014.JPEG](https://doi.org/10.1021/EF900064C/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2009-00064C_0014.JPEG)

- Li, Y., Chen, Y., & Wu, J. (2019). Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy*, 240, 120–137. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2019.01.243>
- Liu, Q. Y., Shang, C., & Liu, Z. P. (2022). In Situ Active Site for Fe-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Recent Progress and Future Challenges. In *Journal of Physical Chemistry Letters* (Vol. 13, Issue 15, pp. 3342–3352). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00549>
- Ma, W., Jacobs, G., Sparks, D. E., Todic, B., Bukur, D. B., & Davis, B. H. (2020). Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions. *Catalysis Today*, 343, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.011>
- Masuku, C. M., Shafer, W. D., Ma, W., Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Hildebrandt, D., Glasser, D., & Davis, B. H. (2012). Variation of residence time with chain length for products in a slurry-phase Fischer–Tropsch reactor. *Journal of Catalysis*, 287, 93–101. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2011.12.005>
- Morales, A., & Leonard, G. (2022). Simulation of a Fischer-Tropsch reactor for jet fuel production using Aspen Custom Modeler. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 51, pp. 301–306). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95879-0.50051-5>
- Nabaho, D., Niemantsverdriet, J. W., Claeys, M., & Van Steen, E. (2016). Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts. *Catalysis Today*, 261, 17–27. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.08.050>
- Nyholm, F., Toppinen, S., & Saxén, H. (2025). Sustainable power-to-liquids aviation fuels: Modelling and comparison of two Fischer-Tropsch upgrading process concepts. *Energy Conversion and Management*, 342. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2025.120153>
- Otaraku, I. (2016). Technical Analysis of the Natural Gas to Hydrocarbon Liquid Process.

- American Journal of Chemical Engineering*, 3(2), 25.  
<https://doi.org/10.11648/j.ajche.s.2015030201.14>
- Patel, H., Panda, A., Nikolaienko, T., Jaso, S., Lopez, A., & Kalyanaraman, K. (2023). *Accurate and Fast Fischer-Tropsch Reaction Microkinetics using PINNs*.  
<https://arxiv.org/pdf/2311.10456>
- Peters, R., Wegener, N., Samsun, R. C., Schorn, F., Riese, J., Grünewald, M., & Stolten, D. (2022). A Techno-Economic Assessment of Fischer–Tropsch Fuels Based on Syngas from Co-Electrolysis. *Processes*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/pr10040699>
- Platero, F., Caballero, A., & Colón, G. (2023). *Optimización de Sistemas Catalíticos de Co Activos para la Síntesis de Fischer-Tropsch: Efecto de la Adición de un Segundo Metal, la Estructuración del Soporte y el Anclaje del Metal a la Superficie*. Universidad de Sevilla.
- Rabah, A. A. (2023). Optimization of Syngas Quality for Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Energy*, 2023, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2023/1842187>
- Rahman, N. A., Jose Jol, C., Linus, A. A., Rozellia Kamel Sharif, D. S., & Ismail, V. (2021). Fischer Tropsch water composition study from distillation process in gas to liquid technology with ASPEN simulation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3, 100106.  
<https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2021.100106>
- Ramberg, D. J. (2015). *General Equilibrium Impacts of New Energy Technologies on Sectoral Energy Usage by* (Issue June).
- Rao Pendyala, V. R., Shafer, W. D., Jacobs, G., Martinelli, M., Sparks, D. E., & Davis, B. H. (2017). Fischer–Tropsch synthesis: effect of ammonia on product selectivities for a Pt promoted Co/alumina catalyst. *RSC Advances*, 7(13), 7793–7800.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA27940F>
- Rashid, M., & Lis, M. (2019). *Optimization Study of To-Liquid (Gtl) Process Using Aspen Hysys*. June, 75.
- Ribun, V., Boichenko, S., & Kale, U. (2023). Advances in gas-to-liquid technology for environmentally friendly fuel synthesis: Analytical review of world achievements. *Energy Reports*, 9, 5500–5508. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.04.372>

- Rypdal, S. H. A. K. M. A. R. P. K. (2006). *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. 1–32.
- Sayed Ahmed, H. (2021). *Power-to-X: Modelling of Fischer-Tropsch Synthesis in Aspen Plus*.  
[https://aalto.doc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/112650/master\\_Sayed\\_Ahmed\\_Hassan\\_2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://aalto.doc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/112650/master_Sayed_Ahmed_Hassan_2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Scarfiello, C., Pham Minh, D., Soulantica, K., & Serp, P. (2023). Oxide Supported Cobalt Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Hydrocarbons: Recent Progress. *Advanced Materials Interfaces*, *10*(15), 2202516.  
<https://doi.org/10.1002/ADMI.202202516;WGROU:STRING:PUBLICATION>
- Septiani, D., & Rachman, R. M. (2023). *Process Simulation Fischer Tropsch Synthesis Gas-to-Liquid (GtL) from Sales Gas Using Aspen HYSYS*.  
<https://doi.org/10.4108/eai.23-11-2022.2341576>
- Tarka, T. J., Haribal, V., Leviness, S., Gupta, R., Fleury, K., Rai, S., Cooney, G., Jamieson, M., & Skone, T. J. (2021). *Jet Fuel Production At the Pittsburgh Airport: Gtl Via Fischer-Tropsch Synthesis*. <https://netl.doe.gov/energy->
- Teimouri, Z., Borugadda, V. B., Dalai, A. K., & Abatzoglou, N. (2022). Application of computational fluid dynamics for modeling of Fischer-Tropsch synthesis as a sustainable energy resource in different reactor configurations: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *160*, 112287.  
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112287>
- Tenecota, M., Viteri, C., & Salcedo, V. (2024). *ANÁLISIS DE LA DEPENDENCIA PETROLERA EN ECUADOR*. *26*(3), 958–974. <https://doi.org/10.36390/telos263.11>
- Ushakov, S., Halvorsen, N. G. M., Valland, H., Williksen, D. H., & Æsøy, V. (2013). Emission characteristics of GTL fuel as an alternative to conventional marine gas oil. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, *18*(1), 31–38.  
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2012.08.007>
- Van Ravenhorst, I. K., Hoffman, A. S., Vogt, C., Boubnov, A., Patra, N., Oord, R., Akatay, C., Meirer, F., Bare, S. R., & Weckhuysen, B. M. (2021). On the Cobalt Carbide Formation in a Co/TiO<sub>2</sub>Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst as Studied by

- High-Pressure, Long-Term Operando X-ray Absorption and Diffraction. *ACS Catalysis*, *11*(5), 2956–2967. [https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C04695/ASSET/IMAGES/LARGE/CS0C04695\\_0010.JPG](https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C04695/ASSET/IMAGES/LARGE/CS0C04695_0010.JPG)
- van Steen, E., & Claeys, M. (2008). Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. *Chemical Engineering and Technology*, *31*(5), 655–666. <https://doi.org/10.1002/CEAT.200800067>
- Vázquez Mesa, C. (2020). START-UP OF A FIXED BED REACTOR FOR KINETIC MEASUREMENTS FOR HYDROPROCESSING OF FISCHER- TROPSCH WAXES. *Ingeniería Química Industrial y Del Medio Ambiente - UPM*. <http://oa.upm.es/57811/>
- Wang, R., Chen, Y., Shang, X., Liang, B., Zhang, X., Zhuo, H., Duan, H., Li, X., Yang, X., Su, X., Huang, Y., & Zhang, T. (2024). Reversing the Selectivity of Alkanes and Alkenes in Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis: The Precise Control and Fundamental Role of Sodium Promotor. *ACS Catalysis*, *14*(14), 11121–11130. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02252>
- Wood, D. A., Nwaoha, C., & Towler, B. F. (2012). Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *9*, 196–208. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.07.001>
- Wu, Y., Feng, J., & Li, W. (2018). System development of integrated high temperature and low temperature Fischer–Tropsch synthesis for high value chemicals. *Chemical Engineering Research and Design*, *131*, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.008>
- Yahyazadeh, A., Dalai, A. K., Ma, W., & Zhang, L. (2021). Fischer–Tropsch Synthesis for Light Olefins from Syngas: A Review of Catalyst Development. *Reactions*, *2*(3), 227–257. <https://doi.org/10.3390/reactions2030015>
- Zang, G., Delgado, H., & Cappello, V. (2022). *The Modeling of the Synfuel Production. Process Process models of Fischer-Tropsch production with electricity and hydrogen provided by various scales of nuclear plants Guiyan.*
- Zarandi, M., Panahi, M., & Rafiee, A. (2020a). Simulation of a Natural Gas-to-Liquid

Process with a Multitubular Fischer-Tropsch Reactor and Variable Chain Growth Factor for Product Distribution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(43), 19322–19333. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.0C01951>

Zarandi, M., Panahi, M., & Rafiee, A. (2020b). Simulation of a Natural Gas-to-Liquid Process with a Multitubular Fischer-Tropsch Reactor and Variable Chain Growth Factor for Product Distribution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(43), 19322–19333. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01951>

# ANEXOS

Main Flowsheet × RE (REquil) × +

Specifications
  Reactions
 Convergence
 Entrainment
 Utility
 PSD
 Comments

Operating conditions

Flash Type Temperature Pressure

Temperature  C

Pressure  kPa

Duty  cal/sec

Vapor fraction

Valid phases

Vapor-Liquid

Main Flowsheet × RE (REquil) × +

Specifications
  Reactions
 Convergence
 Entrainment
 Utility
 PSD
 Comments

Reactions

| Rxn No. | Specification type | Stoichiometry                   |
|---------|--------------------|---------------------------------|
| ▶ 1     | Temp. approach     | ETHANE + 2 H2O --> 5 H2 + 2 CO  |
| ▶ 2     | Temp. approach     | PROPANE + 3 H2O --> 7 H2 + 3 CO |
| ▶ 3     | Temp. approach     | BUTANE + 4 H2O --> 9 H2 + 4 CO  |
| ▶ 4     | Temp. approach     | CO + 3 H2 --> METHANE + H2O     |
| ▶ 5     | Temp. approach     | CO + H2O --> CO2 + H2           |

Anexo 1: Ingreso de reacciones y especificaciones del RE (Reactor de Equilibrio)

Main Flowsheet x ATR (RStoic) x +

Specifications Streams Reactions Combustion Heat of Reaction Selectivity PSD Component Attr. Utility Comments

Operating conditions

Flash Type **Temperature** **Pressure**

Temperature **1047** **C**

Pressure **2900** **kPa**

Duty **cal/sec**

Vapor fraction

Valid phases

**Vapor-Liquid**

Main Flowsheet x ATR (RStoic) x +

Specifications Streams Reactions Combustion Heat of Reaction Selectivity PSD Component Attr. Utility Comments

Reactions

| Rxn No. | Specification type      | Molar extent | Units   | Fractional conversion | Fractional Conversion of Component | Stoichiometry                                |
|---------|-------------------------|--------------|---------|-----------------------|------------------------------------|--|
| 1       | <b>Frac. conversion</b> |              | kmol/hr | <b>0,1007</b>         | <b>METHANE</b>                     | METHANE + 2 O2 --> CO2(MIXED) + 2 H2O(MIXED) |
| 2       | Frac. conversion        |              | kmol/hr | <b>0,539</b>          | <b>METHANE</b>                     | METHANE + H2O --> CO(MIXED) + 3 H2(MIXED)    |
| 3       | Frac. conversion        |              | kmol/hr | <b>4,651e-08</b>      | <b>CO</b>                          | CO + H2O --> CO2(MIXED) + H2(MIXED)          |

New Edit Delete Copy Paste

Reactions occur in series

## Anexo 2: Ingreso de reacciones y especificaciones del ATR (Reactor Autotérmico)

Main Flowsheet x R-2 (POWERLAW) x +

Stoichiometry Kinetic Equilibrium Activity Comments

1) METHANE + 2 O2 --> CO2(MIXED) + 2 H2O(MIXED)

Reacting phase **Vapor** Rate basis **Reac (vol)**

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor =  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor =  $kT^n e^{-E/RT}$

k **5,12e+14**

n **0**

E **204000** **cal/mol**

To **C**

[Ci] basis **Molarity**

Edit Reactions

Solids

## Anexo 3. Cinética de reacción 1. ATR

Main Flowsheet x R-2 (POWERLAW) x +

Stoichiometry Kinetic Equilibrium Activity Comments

2) METHANE + H2O --> CO(MIXED) + 3 H2(MIXED)

Reacting phase Vapor Rate basis Reac (vol)

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor  $=k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor  $=kT^n e^{-E/RT}$

k 5,67e+17

n 0

E 240100 cal/mol

To C

[Ci] basis Molarity

Edit Reactions

Solids

Anexo 4: Cinética de reacción 2. ATR

Main Flowsheet x R-2 (POWERLAW) x +

Stoichiometry Kinetic Equilibrium Activity Comments

3) CO + H2O --> CO2(MIXED) + H2(MIXED)

Reacting phase Vapor Rate basis Reac (vol)

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor  $=k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor  $=kT^n e^{-E/RT}$

k 17900

n 0

E 671300 cal/mol

To C

[Ci] basis Molarity

Edit Reactions

Solids

Anexo 5: Cinética de reacción 3. ATR

| Material | Heat                    | Load | Vol.% Curves | Wt. % Curves   | Petroleum      | Polymers       | Solids |
|----------|-------------------------|------|--------------|----------------|----------------|----------------|--------|
|          |                         |      |              | Units          | S4             | SYNGAS         |        |
| ▶        | Mass Vapor Fraction     |      |              |                | 1              | 1              |        |
| ▶        | Mass Liquid Fraction    |      |              |                | 0              | 0              |        |
| ▶        | Mass Solid Fraction     |      |              |                | 0              | 0              |        |
| ▶        | Molar Enthalpy          |      |              | cal/mol        | -15103,4       | -1898,71       |        |
| ▶        | Mass Enthalpy           |      |              | cal/gm         | -710,749       | -136,593       |        |
| ▶        | Molar Entropy           |      |              | cal/mol-K      | -6,82732       | 9,33791        |        |
| ▶        | Mass Entropy            |      |              | cal/gm-K       | -0,321286      | 0,671767       |        |
| ▶        | Molar Density           |      |              | mol/cc         | 0,000444005    | 0,000262913    |        |
| ▶        | Mass Density            |      |              | gm/cc          | 0,00943511     | 0,00365463     |        |
| ▶        | Enthalpy Flow           |      |              | cal/sec        | -1,89201e+08   | -3,6361e+07    |        |
| ▶        | Average MW              |      |              |                | 21,25          | 13,9005        |        |
| ▶        | <b>+ Mole Flows</b>     |      |              | <b>kmol/hr</b> | <b>45097,3</b> | <b>68941,2</b> |        |
| ▶        | <b>- Mole Fractions</b> |      |              |                |                |                |        |
| ▶        | METHANE                 |      |              |                | 0,490463       | 0,115596       |        |
| ▶        | ETHANE                  |      |              |                | 3,06157e-05    | 2,0027e-05     |        |
| ▶        | PROPANE                 |      |              |                | 1,27237e-08    | 8,3231e-09     |        |
| ▶        | BUTANE                  |      |              |                | 5,08764e-12    | 3,32804e-12    |        |
| ▶        | I-BUTANE                |      |              |                | 0,00487834     | 0,00319113     |        |
| ▶        | PENTANE                 |      |              |                | 0,00243917     | 0,00159556     |        |

Anexo 6: Corrientes de ATR para validación

| Main Flowsheet                                     | FLASH (Flash2) | +           |     |         |          |
|--|----------------|-------------|-----|---------|----------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Specifications | Flash Options  | Entrainment | PSD | Utility | Comments |
| Flash specifications                               |                |             |     |         |          |
| Flash Type   | Temperature    | Pressure    |     |         |          |
|  | 25             | 2900        |     |         |          |
| Temperature  | C              | kPa         |     |         |          |
| Pressure   |                |             |     |         |          |
| Duty   |                | cal/sec     |     |         |          |
| Vapor fraction                                     |                |             |     |         |          |
| Valid phases                                       |                |             |     |         |          |
| Vapor-Liquid                                       |                |             |     |         |          |

Anexo 7: Especificaciones de la columna Flash2

Main Flowsheet x R-2 (POWERLAW) x **R-3 (POWERLAW)** x +

Stoichiometry 
  Kinetic 
 Equilibrium 
 Activity 
 Comments

1) CO + 2,1 H2 --> 0,01 METHANE(MIXED) + 0,009 ETHANE(MIXED) ▾

Reacting phase **Vapor** ▾ Rate basis *Reac (vol)* ▾

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor =  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$   
 If To is not specified Kinetic factor =  $kT^n e^{-E/RT}$

Edit Reactions  
 Solids

k **1,87e+08**  
 n **0**  
 E **143150** cal/mol ▾  
 To **C** ▾  
 [Ci] basis *Molarity* ▾

Anexo 8: Cinética de reacción. Reactor FT tipo PFR

Main Flowsheet x **FLASH3 (Flash3)** x +

Specifications 
  Key Components 
 Flash Options 
 Entrainment 
 Utility 
 Comments

Flash specifications

Flash Type **Temperature** ▾ **Pressure** ▾

Temperature **25** C ▾  
 Pressure **20** bar ▾  
 Duty **cal/sec** ▾  
 Vapor fraction

Anexo 9: Especificaciones columna Flash3